

**Universidade Federal do Rio de Janeiro Centro de Ciências
Matemáticas e da Natureza Instituto de Química**



Bruna Nunes da Silva Agonigi

**DETERMINAÇÃO DE AMINAS DE BAIXO PESO MOLECULAR EM ÁGUAS
SALINAS POR ELETROFORESE CAPILAR**

Rio de Janeiro 2017

**Universidade Federal do Rio de Janeiro Centro de Ciências
Matemáticas e da Natureza Instituto de Química**



Bruna Nunes da Silva Agonigi

**DETERMINAÇÃO DE AMINAS DE BAIXO PESO MOLECULAR EM ÁGUAS
SALINAS POR ELETROFORESE CAPILAR**

Trabalho de conclusão do curso de
Química com Atribuições Tecnológicas
do Instituto de Química, Centro de
Ciências Matemáticas e da Natureza,
Universidade Federal do Rio de Janeiro,
como parte dos requisitos para a
conclusão da graduação em Química.

Orientadores: Fernanda Veronesi Marinho Pontes
Maiara Oliveira Salles

Rio de Janeiro 2017

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por todas as conquistas alcançadas até hoje, por me permitir ter a oportunidade de estar concluindo um curso de nível superior na Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Agradeço especialmente ao meu pai, Luciano, que foi uma pessoa grande incentivadora para realizar o curso de Química, que sempre me ajudou, principalmente, todas as vezes que me esperou até tarde para não voltar sozinha do Fundão.

À minha mãe, Elisabete, que sempre me apoiou e conversava comigo nos momentos de nervosismo antes de provas e trabalhos. Obrigada por tudo mãe.

A todos os meus amigos, por serem importantes nas minhas aprovações, sempre me ajudando com os estudos.

Ao meu namorado, Rodrigo, que me encontrou durante esse período, e que é uma pessoa que sempre me incentiva e me acalma nos momentos em que mais preciso. Obrigada por ser essa pessoa companheira e amiga. Te amo muito.

À minha orientadora, Fernanda Veronesi. Agradeço por ter sido primeiramente uma amiga em que eu sempre pude contar. Obrigada pela sua paciência, profissionalismo e dedicação em me ajudar.

À minha orientadora, Maiara Oliveira Salles. Obrigada pela sua disponibilidade, confiança, profissionalismo, e dedicação em sempre me ajudar.

Ao Manuel Carneiro, obrigada pela sua disponibilidade, orientação, dedicação e profissionalismo.

Ao CENPES, pela disponibilidade em me fornecer as soluções padrão de aminas usadas no desenvolvimento do trabalho.

À Fundação Oswaldo Cruz, pelo acolhimento e por me disponibilizar o equipamento para concluir minhas análises.

À Iralice Medeiros de Souza, muito obrigada por toda a sua dedicação em me ajudar e por todo o conhecimento compartilhado. Obrigada por sua amizade, carinho e profissionalismo.

À Fernanda Ferreira, muito obrigada por toda a sua dedicação e disponibilidade em me ajudar durante todo o processo de execução desse projeto.

À banca examinadora, por aceitar o convite, por suas críticas e contribuições.

Muito obrigada a todos!

RESUMO

PROJETO DE CURSO

TÍTULO: DETERMINAÇÃO DE AMINAS DE BAIXO PESO MOLECULAR EM ÁGUAS SALINAS POR ELETROFORESE CAPILAR.

ALUNA: Bruna Nunes da Silva Agonigi

ORIENTADORES: Fernanda Veronesi Marinho Pontes, DQA- Instituto de Química-UFRJ

Maiara Oliveira Salles, DQA- Instituto de Química-UFRJ

As aminas de baixo peso molecular apresentam uma grande relevância em diversos processos industriais como o refino do petróleo. Elas podem ser empregadas principalmente como agentes alcalinizantes e inibidores de corrosão. As aminas mais utilizadas nesse processo são as alcanolaminas, Dietanolamina (DEA), Monoetanolamina (MEA) e N-metildietanolamina (MDEA), pois apresentam uma alta solubilidade em água, facilitando a absorção dos gases ácidos, e consequentemente são mais vantajosas economicamente.

Entretanto, os níveis de alcanolaminas adicionados nas plantas industriais devem ser controlados, pois altas concentrações podem causar problemas como a diminuição de desempenho dos filtros biológicos e o aumento da contribuição de carbono orgânico total e nitrogênio total de águas residuais. Dessa forma, é necessário a quantificação dessas aminas.

Muitos estudos têm sido desenvolvidos para a análise de águas e quantificação das aminas. A cromatografia de íons é uma das principais técnicas usadas para este fim, mas tem apresentado alguns problemas como o processo de co-eluição e baixa resolução dos picos devido as altas concentrações de sais dissolvidos nas águas residuais. A eletroforese capilar surge como uma alternativa a essa técnica. Ela é baseada na detecção de cátions, ânions e compostos neutros, através da diferença de mobilidade dos analitos. Já foram desenvolvidos estudos a respeito da aplicação da eletroforese na determinação de aminas, mas ainda existe muito a ser explorado a esse respeito.

O presente trabalho propõe dois métodos capazes de determinar a DEA e a MDEA através da eletroforese capilar na presença de Etilamina (EA), Metilamina (MA) e MEA na ausência e na presença da Trietanolamina (TEA) como padrão interno. Esses métodos apresentaram resultados satisfatórios, linearidade $\geq 0,99$, desvio padrão relativo $\leq 14\%$, indicando precisão das medidas. Foram analisadas três amostras sintéticas contendo $2,50 \text{ mg L}^{-1}$ de EA, MA, MEA e DEA com diferentes concentrações de MDEA. Todas as amostras apresentaram boas recuperações para o MDEA em ambos os métodos propostos. Para o DEA todas as recuperações foram satisfatórias utilizando o 2º método desenvolvido (com adição do padrão interno), já para o primeiro método (sem adição do padrão interno) apenas uma amostra apresentou bons resultados ($85 \pm 3 \%$). Os valores considerados satisfatórios se encontram entre 85 e 115 %.

O método utilizando a TEA como padrão interno apresentou melhores resultados, dessa forma é o mais indicado para a determinação da DEA e MDEA na presença de outras aminas (EA, MA e MEA) em águas residuais.

RESUMO.....
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1. Aplicação das aminas na Indústria.....	2
2.2. Absorção de Gases utilizando solventes químicos.....	6
2.3. Métodos utilizados para a determinação de aminas em águas.....	8
2.3.1. Eletroforese Capilar (CE).....	10
3. OBJETIVO GERAL.....	13
3.1. Objetivos específicos.....	13
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	13
4.1. Instrumental.....	13
4.2. Reagentes, soluções e amostras.....	16
4.2.1. Preparo da solução tampão de histidina.....	17
4.3. Procedimento.....	17
4.3.1. Soluções-padrão de 1000 mg L ⁻¹ das aminas MA, EA, MEA, DEA e MDEA	17
4.3.2. Preparo das amostras sintéticas contendo as aminas MA, EA, MEA, DEA e MDEA	18
4.3.3. Determinação das espécies estudadas por eletroforese capilar	18
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
5.1. Estudo dos analitos MA, EA, DEA, MEA e MDEA em meio aquoso	19
5.1.1. Estudo para verificação dos perfis e dos tempos de migração dos analitos MA, EA, DEA, MEA e MDEA injetados separadamente em concentração de 100 mg L ⁻¹	19
5.1.2. Injeção dos analitos MA, EA, MEA, DEA e MDEA em uma solução-padrão mista em diferentes concentrações.....	21
5.1.3. Estudo do tempo de injeção do composto MDEA em diferentes concentrações.....	24

5.2. Estudo dos analitos MA, EA, DEA, MEA e MDEA em solução salina contendo NaCl e KCl.....	27
5.2.1. Estudo do comportamento da solução salina contendo NaCl e KCl	27
5.2.2. Estudo para verificação dos perfis e dos tempos de migração dos analitos MA, EA, DEA, MEA e MDEA injetados separadamente com concentração de 5,00 mg L ⁻¹ em solução salina 0,014% NaCl 0,006% KCl	29
5.2.3. Curva analítica do MDEA em solução salina contendo 0,007% de NaCl e 0,003% de KCl e solução tampão pH igual a 5,0.....	30
5.2.4. Curva analítica do MDEA em solução salina contendo 0,014% de NaCl e 0,006 de KCl % e solução tampão pH igual a 5,0	32
5.2.5. Curva analítica do MDEA em solução salina contendo 0,014% de NaCl e 0,006% de KCl % e solução tampão pH igual a 3,5.....	33
5.2.6. Determinação de MDEA e DEA na presença das aminas MA, EA e MEA em solução salina contendo 0,014% de NaCl e 0,006% de KCl	35
5.2.7. Determinação de MDEA e DEA em solução salina contendo 0,014% de NaCl e 0,006% de KCl na presença das aminas MA, EA e MEA utilizando a TEA como padrão interno.....	38
5.2.8. Determinação de MDEA e DEA nas amostras de aminas em diferentes concentrações utilizando os métodos sem a adição e com a adição do TEA como padrão interno em solução salina 0,014% NaCl 0,006% KCl	40
6. CONCLUSÃO.....	44
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	45

SIGLAS E ABREVIações

CE – Eletroforese Capilar

CO₂ – Dióxido de carbono

DEA - Dietanolamina

EA - Etilamina

ESI - MS - Espectrometria de massa por ionização por eletronspray

GC - Cromatografia a gás

GC - MS – Cromatografia a gás acoplado à espectrometria de massa

HPLC - Cromatografia líquida de alta eficiência

IC - Cromatografia de íons

LC - Cromatografia líquida

LD - Limite de detecção

LQ - Limite de quantificação

MA - Metilamina

MDEA - N-metildietanolamina

MEA - Monoetanolamina

P.A. - Para análise

RP- LC - Cromatografia líquida de fase reversa

RSD - Desvio padrão relativo

TEA - Trietanolamina

TOC - Carbono orgânico total

UV-Vis – Ultravioleta – Visível

FEO – Fluxo eletricamente dirigido

1. INTRODUÇÃO

As aminas possuem uma grande importância na indústria, principalmente na petrolífera, onde diferentes aminas são utilizadas durante a produção e purificação do petróleo e gás natural. Essas aminas atuam principalmente como agentes alcalinizantes ou inibidores de corrosão. As principais aminas utilizadas em sistemas contendo CO_2 são as imidazolinas, aminas de cadeia longa e compostos quaternários de piridina. Aminas de baixo peso molecular, principalmente a morfolina ($\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$), também são usadas como inibidores voláteis para proteger gasodutos contendo CO_2 . Mundialmente, as aminas mais versáteis e econômicas, a triazina de monometilamina e triazina de monoetanolamina, são utilizadas para reagir com H_2S , um contaminante frequente em processos industriais. As aminas utilizadas na indústria petrolífera e seus subprodutos podem ser encontrados nas águas produzidas, bem como nas águas de reuso em operações de dessalgação do petróleo e águas de descarte.

No cenário atual há uma preocupação cada vez maior com o meio ambiente, com isso os danos provocados pelas aminas utilizadas na indústria petrolífera assim como nos processos usados na fabricação de produtos derivados do petróleo são de grande importância. Essas aminas podem causar danos ao ambiente, como a contaminação da água do mar, e aos procedimentos subsequentes para a fabricação de produtos derivados do petróleo. Altas concentrações de alcanolaminas têm efeitos prejudiciais no processo de refino. Sendo assim, é de fundamental importância a sua determinação quantitativa nas águas envolvidas em todo o processo de produção de petróleo e gás.

Os métodos utilizados para a determinação de aminas são constituídos de duas etapas: separação seguida de determinação. Algumas das técnicas analíticas empregadas na determinação das aminas em águas são a cromatografia de íons (IC), cromatografia líquida (LC), cromatografia a gás (GC) e GC acoplado à espectrometria de massa (GC-MS) e eletroforese capilar (CE).

A CE consiste em um método analítico baseado na migração de um analito dissolvido em um determinado solvente dentro de um capilar, sob a influência de um campo elétrico e de corrente contínua. Esta técnica vem sendo bastante empregada devido a sua simplicidade instrumental, à variedade de modos de separação utilizando a mesma coluna capilar e à diversidade de compostos passíveis de serem analisados.

No presente trabalho será abordado um método de determinação de aminas de baixo peso molecular por CE e detecção UV-Vis sem pré-tratamento.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica apresentada a seguir traz informações de diversos estudos sobre a importância das aminas em diversos processos industriais assim como as técnicas utilizadas para sua quantificação.

2.1. Aplicação das aminas na Indústria

As aminas são compostos orgânicos derivados da amônia, onde os hidrogênios são substituídos por radicais orgânicos. Elas são classificadas em primárias quando há apenas um radical orgânico ligado ao nitrogênio, secundárias se forem 2 radicais e terciárias se forem 3 radicais. As aminas possuem caráter básico, sendo então chamadas de bases orgânicas. Elas podem ser classificadas como alifáticas, que são moléculas que não apresentam anel aromático diretamente ligado ao átomo de nitrogênio. As aminas alifáticas primárias e secundárias como a metilamina, dimetilamina e dietilamina são matérias primas e intermediários na indústria química e farmacêutica, principalmente utilizadas na síntese de polímeros, corantes e inibidores de corrosão (GARCIA; SANTOS, 2013). As fórmulas estruturais dessas aminas e de outras que serão citadas adiante no texto se encontram no Quadro 1.

O Petróleo é de origem fóssil e consiste em uma complexa mistura de compostos orgânicos e compostos inorgânicos, na qual os hidrocarbonetos são predominantes, e apresenta como contaminantes: enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais. Para que se aproveite todo potencial energético que possui, é realizado o processo de refino a fim de que seus componentes sejam separados e tenham um melhor aproveitamento. O processo de refino do petróleo bruto consiste em basicamente três etapas, a destilação fracionada e a vácuo, craqueamento catalítico ou térmico e reforma catalítica. Um dos seus principais contaminantes é o enxofre, presente em diversas formas sendo uma delas o gás sulfídrico. Este deve ser

removido de seus produtos, a fim de especificar sua composição quanto à venda e reduzir as emissões, pois a queima de hidrocarbonetos com presença de enxofre produz o dióxido de enxofre que constitui um dos principais poluentes da atmosfera (RINKER *et al.*, 2000).

Com o aumento das exigências ambientais, a remoção de componentes ácidos como o H_2S e CO_2 de correntes de hidrocarbonetos gasosos ou líquidos é um processo cada vez mais requerido em muitas etapas da indústria de processamento de petróleo e gás. Além disso, esses gases promovem o comprometimento da segurança pessoal durante a operação dos sistemas de combustível pela sua toxicidade e pelo aceleração do processo corrosivo dos sistemas de distribuição de combustível dentro da refinaria. Outro fator que deve ser ressaltado é a importância desse processo no processamento de óleos crus com níveis de enxofre cada vez maiores por parte das refinarias (RINKER *et al.*, 2000).

O H_2S também é responsável por comprometer o desempenho do processamento do gás natural. As especificações mais restritas para utilização do gás natural são justamente para gases sulfurosos. Nos Estados Unidos, por exemplo, o ácido sulfídrico, é limitado quase sempre a 4 ppmv (parte por milhão por volume), podendo chegar a 1 ppmv em alguns países. No Brasil este valor varia entre 10 e 15 ppmv, dependendo da região.

O processo de absorção desses gases ácidos de correntes de gás combustíveis ocorre através de coluna de absorção utilizando como solvente uma solução aquosa de aminas, onde ocorre uma reação reversível. Devido a sua grande afinidade pelo H_2S , as alcanolaminas como Dietanolamina (DEA) e N – metildietanolamina (MDEA) são utilizadas para removê-lo. Na próxima seção será discutido os motivos pelos quais as alcanolaminas são as mais adequadas nessa situação. As alcanolaminas podem ser encontradas em águas de processo e depois transportadas para a estação de tratamento de águas residuais (IRENE, 2007).

Um grande problema que está atrelado a esse processo é que as soluções de amina sofrem degradação térmica e química durante o processo de regeneração por remoção a vapor, o que promove a formação de compostos como o íon amônio. Esses compostos são responsáveis pela diminuição da eficácia de remoção dos gases ácidos e uma corrosão acelerada das instalações, dessa forma, níveis elevados de alcanolaminas têm efeitos prejudiciais sobre a eficiência da remoção com vapor de

amoníaco. Além disso, pode levar ao comprometimento do desempenho dos filtros biológicos e ao aumento para a contribuição de carbono orgânico total (TOC) e o nitrogênio total em águas residuais. Dessa forma, há um interesse cada vez maior na determinação da concentração das alcanolaminas em águas de processo antes de entrar na remoção por vapor de amônia e na estação de tratamento de águas residuais (BORD *et al.*, 2004).

Quadro 1 . Fórmulas estruturais e constante de ionização das aminas.

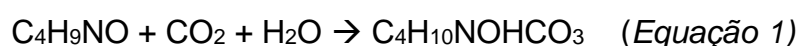
Nome do composto	Fórmula Estrutural	pKa (25°C)
Metilamina (CH ₅ N)	NH ₂ – CH ₃	10,66
Dietanolamina (C ₄ H ₁₁ NO ₂)	OH – CH ₂ – CH ₂ – NH ₂ – CH ₂ – CH ₃ – OH	8,96
Dimetilamina (C ₂ H ₇ N)	CH ₃ - NH – CH ₃	10,73
Dietilamina (C ₄ H ₁₁ N)	CH ₃ -CH ₂ -NH-CH ₂ -CH ₃	10,73
Etilamina (C ₄ H ₁₁ O ₂ N)	CH ₂ – CH ₂ – NH ₃	10,87
N-metildietanolamina (CH ₃ N(C ₂ H ₄ OH) ₂)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \end{array}$	8,52
Monoetanolamina (C ₂ H ₇ NO)	OH –CH ₂ – CH ₂ – NH ₃	9,50
Trietanolamina (C ₆ H ₁₅ NO ₃)	$\begin{array}{c} \text{OH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	6,24

Essas informações foram retiradas dos sites www.pubchem.ncbi.nlm.nih.gov e www.perso.wanadoo.es/e/quichem/pka.htm

Existem muitos estudos que apresentam aminas como eficientes inibidores de corrosão de metais, utilizando-se desde aminas primárias a sais de amônio quaternários com cadeias hidrocarbônicas simples, ramificadas ou cíclicas, ou ainda, aromáticas, variando de 4 a mais de 8 átomos de carbono na cadeia. Inibidores de

corrosão são substâncias que, quando presentes em concentrações adequadas, no meio corrosivo, reduzem ou eliminam a corrosão (GENTIL, 2007). Esses compostos normalmente contêm nitrogênio, oxigênio ou enxofre em um sistema conjugado no qual suas moléculas, através de adsorção, aderem-se à superfície metálica, formando uma barreira ao ataque corrosivo.

Os parâmetros composicionais mais comuns de petróleo, tais como grau API, teores de parafina, asfaleno, enxofre, nitrogênio e o índice de acidez, exceto uma combinação de parâmetros, mostra qualquer relação razoável com a taxa de corrosão do aço em contato com óleo bruto de petróleo ou misturas de salmoura nas quais o petróleo bruto é a fase contínua. A única combinação de parâmetros que mostraram uma relação com a taxa de corrosão é o produto algébrico do teor de nitrogênio orgânico e o índice de acidez, sendo que o aumento do valor do produto diminui a taxa de corrosão (SASTRI *et al.*, 1996). Este comportamento justifica a razão pela qual a maioria dos inibidores de corrosão comerciais contêm ambos ácidos graxos e aminas contendo grupos graxos. Compostos contendo certos sulfurados são utilizados, incluindo os ácidos sulfurados, contendo nitrogênio heterocíclicos, compostos heterocíclicos de enxofre e compostos do tipo fósforo-sulfurados. Aminas de baixo peso molecular e compostos, contendo enxofre, também são usados como inibidores voláteis para proteger gasodutos contendo CO₂. Dentre esses, a Morfolina (C₄H₉NO) é um dos compostos mais usados (DOUGHERTY, 1998). A reação de neutralização do CO₂ pela Morfolina é dada pela Equação 1:



Os inibidores de corrosão são principalmente aplicados no combate aos processos corrosivos causados por H₂S, CO₂ e ácidos utilizados em operações de estímulo de reservatórios e/ou remoção de incrustações das tubulações (GARCIA; SANTOS, 2013). A Figura 1 mostra a interface entre o substrato aço e o meio aquoso, tendo o H₂S como composto corrosivo e o imidazol (C₃H₄N₂) como inibidor.

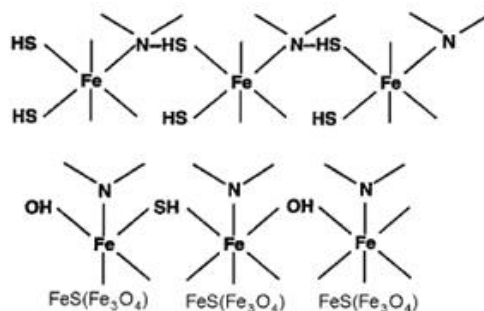


Figura 1. Estrutura interfacial entre o substrato formado por aço e o meio aquoso contendo o composto corrosivo H_2S e inibidor de corrosão imidazol.

2.2. Absorção de Gases utilizando solventes químicos.

Neste item será abordado como ocorre a remoção dos gases ácidos com o uso de soluções alcalinas como, por exemplo, as aminas (KOHL; NIELSEN, 1997). A regeneração pode ser conduzida através do uso de pressão reduzida ou elevação da temperatura.

As alcanolaminas são as mais utilizadas na remoção de correntes gasosas contendo H_2S e CO_2 , pois possuem caráter alcalino concedido pela função amina permitindo sua reação com os gases ácidos. Essas aminas são solúveis em água, característica concedida pela função álcool, que é bastante favorável tanto em termos econômicos, quanto por questões de eficiência de absorção, uma vez que reações ácido-base são melhores conduzidas em meio aquoso.

Dependendo da composição e condições de operação do gás carga, diferentes aminas podem ser selecionadas para que as especificações do gás sejam atingidas. Aminas primárias e secundárias reagem diretamente com H_2S e CO_2 . Um exemplo de amina primária inclui a MEA. A amina secundária mais comum é a DEA. Aminas terciárias reagem diretamente com H_2S e indiretamente com CO_2 . O exemplo mais comum de amina terciária é a MDEA (KOHL; NIELSEN, 1997).

A seleção adequada da amina pode ter um grande impacto no desempenho e custo de uma unidade de tratamento. Contudo, muitos fatores devem ser considerados ao selecionar uma amina para a aplicação desejada (POLASEK; BULLIN, 1994). Aminas primárias e secundárias, como a MEA e a DEA, respectivamente, são muito reativas e, com isso exibem altas taxas de remoção de gases ácidos. Contudo, a formação de carbamatos estáveis com o CO_2 causa uma

limitação estequiométrica de cerca de 0,5 mol de CO₂ removidos por mol de amina. As aminas terciárias, como a MDEA, não formam carbamatos e em decorrência disso são capazes de realizar uma remoção maior de CO₂, mas com velocidade de reação muito menor. Consequentemente, elas são empregadas principalmente na remoção seletiva de H₂S de misturas que também contêm CO₂ em processos cineticamente limitados (ABEDINI *et al.*, 2010).

A MDEA não era muito utilizada na indústria, o seu uso era restrito a casos onde a remoção de pequenas quantidades de CO₂ era requerida. Porém, esta amina apresenta um grande número de propriedades desejáveis, como uso em alta concentração, até 50 a 55% em massa, alta capacidade de absorção de gases ácidos, baixa corrosividade, baixas taxas de degradação, menor calor de reação, baixa pressão de vapor e perda de solvente. Devido a essas vantagens, a MDEA tem se tornado a amina mais desejada mesmo em casos onde grandes quantidades de CO₂ precisam ser removidas. Nestes casos, onde um alto grau de remoção de CO₂ é necessário, a taxa de reação CO₂-MDEA, relativamente baixa, deve ser compensada pelo projeto adequado da absorvedora e do sistema de amina. A taxa de reação do CO₂ pode ser significativamente aumentada através de uma combinação de fatores como a seleção de uma temperatura de absorção adequada, o projeto apropriado da torre absorvedora, para garantir tempo de residência suficiente para o líquido e a adição de aminas primárias ou secundárias, mais reativas, para formar uma mistura de aminas em água.

Os processos onde a solução de amina é regenerada apresentam algumas vantagens como a remoção completa para altas concentrações de gases ácidos, sem desgaste do reator e baixo custo operacional por massa de enxofre removido, quando comparado a outro grupo de processos, sistema regenerativo a um custo razoável, baixa volatilidade e por ser uma base capaz de remover o contaminante e permitir a regeneração para o sistema. Entretanto, esse processo possui algumas desvantagens como o fato das aminas sofrerem degradação térmica no processo de regeneração por vapor, corrosão sob determinadas condições, alto investimento de capital quando comparado com outros grupos de processos e custos operacionais e de manutenção significantes.

2.3. Métodos utilizados para a determinação de aminas em águas.

Aminas foram determinadas em diferentes tipos de água, quais sejam: águas de processo de refinaria, águas residuais de refinaria de petróleo, águas removedoras de salinidade de petróleo utilizadas no processo de dessalgação, águas do mar e águas residuais industriais (KROL *et al.*, 1992; BORD *et al.*, 2004; AKYUZ; ATA, 2006; SUN *et al.*, 2012).

Os métodos utilizados para a determinação de aminas consistem de duas etapas: separação das aminas de interesse seguida da determinação utilizando diferentes técnicas. As aminas podem ser separadas por extração com solvente orgânico ou através de reações de derivatização. Posteriormente, elas são quantificadas por diferentes técnicas analíticas. Um método envolvendo extração de par iônico seguido de derivatização também foi aplicado para a análise de águas (AKYUZ; ATA, 2006).

As técnicas analíticas utilizadas para a determinação das aminas em águas foram: cromatografia de íons (IC) (KROL *et al.*, 1992; KADNAR, 1999), cromatografia líquida (LC) (PIETSCH *et al.*, 1996; SAHASRABUDDHEY *et al.*, 1999; ZHOU *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2010; SUN *et al.*, 2012; CUNHA *et al.*, 2013), cromatografia a gás (GC) (PITSCH *et al.*, 1996; KATAOKA, 1996; KUZ'MINA *et al.*, 2007) e GC acoplado à espectrometria de massa (GC-MS) (SACHER *et al.*, 1997; AKYUZ; ATA, 2006). A cromatografia líquida de fase reversa (RP-LC) e cromatografia iônica (IC) foram amplamente utilizados para a determinação de DEA e MDEA em amostras aquosas. Estes métodos foram utilizados com diferentes modos de detecção: detector de UV após derivatização com cloroformato de 9-fluorenilmétilo (SERBIN L., BIRKHOLTZ D., 1995; GIEG L.M., GREENE E.A, COY D.L., FEDORAK P.M, 1998; GIEG L.M., COY D.L., FEDORAK P.M., 1999), quimioluminescência (WORSFOLD P.J., YAN B., 1991), condutividade suprimida (KROL J., ALDEN P. G., MORAWSKI J., 1992; DIONEX, S., 1998; KADNAR R., 1999;), refractometria (KAMINSKI M., JASTRZEBSKI D., PRZYJAZNY A., KARTANOWICZ R., 2002), amperometria pulsada (LACOURSE W.R., JACKSON W.A, JOHNSON D.C., 1989; CAMPBELL D.L., CARSON S., VAN BRAMER D.; 1991; DOBBERPUHL DA, JOHNSON DC; 1995) e espectrometria de massa por ionização por eletrospray (ESI-MS) (HEADLEY J.V., PERU K. M., DICKSON L.C., 1999).

Das técnicas supracitadas, a cromatografia líquida é a técnica mais utilizada para a determinação de aminas em amostras de água. A utilização da cromatografia de íons mostrou-se adequada para a determinação de algumas etanolaminas ou aminas de cadeias alifáticas em soluções aquosas de baixa salinidade ou vapores condensados. Porém, para a análise de águas com alta salinidade (ex.: águas residuais) podem ocorrer vários problemas. Dependendo das condições cromatográficas, os tempos semelhantes de migração dos íons alcalinos e aminas podem levar à co-eluição ou a um pico com pouca resolução (KADNAR, 1999; KROL *et al.* 1992), impossibilitando a determinação das aminas. Ferreira e colaboradores desenvolveram dois métodos para determinação simultânea de amônio, Metilamina (MA) e Etilamina (EA) em águas salinas provenientes da indústria brasileira do petróleo, utilizando a cromatografia de íons após destilação a vapor (FERREIRA, *et al.* 2016) e extração assistida por ultrassom (FERREIRA, *et al.* 2017) para eliminação da interferência da matriz. Os limites de detecção (LD) obtidos para amônio, MA e EA foram: 0,03, 0,05 e 0,05 mg L⁻¹ para o método de destilação a vapor e IC, respectivamente e 0,02; 0,03 e 0,03 mg L⁻¹ para o método de extração assistida por ultrassom e IC, respectivamente. As amostras continham concentrações de Na⁺ e K⁺ nas faixas de 2,0 a 5,2 % m/v e de 96 a 928 mg L⁻¹, respectivamente.

A Eletroforese Capilar tem sido utilizada como uma técnica alternativa à cromatografia de íons para a determinação de compostos inorgânicos ou de cátions de baixo peso molecular. Bord e colaboradores (BORD, *et al.* 2004) desenvolveram um método para determinação de DEA e MDEA em águas de processo provenientes das estações de tratamento utilizando a eletroforese capilar e detecção indireta no UV-Vis. Foram avaliadas as interferências do íon amônio e sulfeto de hidrogênio na determinação das aminas de interesse. O método foi desenvolvido para a quantificação de DEA e MDEA em concentrações superiores a 300 mg L⁻¹ contendo altas concentrações de amônio, 2000 a 6000 mg L⁻¹ e H₂S 10000 mg L⁻¹. Foi utilizado a adição padrão e o componente TEA como padrão interno, adicionada na mesma concentração, com a finalidade de compensar erros aleatórios e sistemáticos, efeitos de matriz e preparo de amostra. O método foi eficiente para determinar os analitos separadamente em altas concentrações de amônio.

Neste projeto é proposto um método de determinação de aminas de baixo peso molecular por eletroforese capilar e detecção indireta no UV-Vis sem pré-tratamento.

2.3.1. Eletroforese Capilar (CE)

A Eletroforese consiste em uma técnica analítica de separação fundamentada na migração de espécies carregadas eletricamente, que ocorre quando as mesmas são dissolvidas ou suspensas em um eletrólito, através do qual uma corrente elétrica é aplicada. O avanço instrumental das técnicas de eletroforese permitiu a introdução de colunas capilares no sistema eletroforético, e esta foi denominada Eletroforese Capilar (SOUZA, 2011). A CE apresenta uma alta capacidade para separar macromoléculas carregadas eletricamente de interesse tanto em indústrias de biotecnologia quanto em pesquisas biológicas. O uso dessa técnica tem se desenvolvido bastante recentemente devido a sua simplicidade instrumental, à variedade de modos de separação utilizando a mesma coluna capilar e à diversidade de compostos passíveis de serem analisados. (TAVARES, 1996).

Algumas das vantagens que essa técnica apresenta em relação aos métodos de eletroforese tradicionais é o uso do capilar que permite a dissipação eficiente do calor através da corrente elétrica. Além disso, como o capilar possui alta resistência elétrica é possível estabelecer campos elétricos mais intensos, com isso uma maior eficiência, resolução e curtos tempos de análise. Outras vantagens existentes sobre os métodos de eletroforese tradicionais são a utilização de volumes da ordem de nanolitros (nL) e a completa automação da análise. Existe ainda uma compatibilidade com uma variedade de sistemas de detectores disponíveis para cromatografia líquida, como absorção no ultravioleta, fluorescência, espectrometria de massas, entre outros.

O funcionamento de um equipamento de eletroforese capilar como mostrado a seguir (Figura 2), é baseado no uso de um capilar de diâmetro tipicamente entre 25 a 100 cm de comprimento com 15 a 100 μm de diâmetro interno, gerando correntes na faixa de 10 a 300 mA e envolve a aplicação de alta voltagem, tipicamente de - 30 a 30 kV. Um fator importante a ser considerado é a dimensão do capilar pois apresenta efeitos diretos no tempo de migração e na resolução da análise, na sensibilidade da detecção e na dissipação de calor. O comprimento do capilar influencia tanto no tempo de migração, quanto o número de pratos teóricos da análise. Variações no diâmetro interno do capilar influenciam no desempenho da separação, já que capilares mais estreitos resultam em maior resolução por dissiparem melhor o calor produzido pela passagem de corrente elétrica (CAMILLERI, 1995).

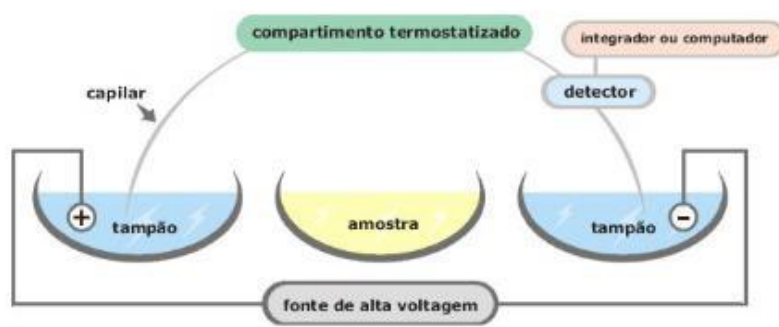


Figura 2. Esquema de instrumentação para a CE (QUEIROZ; JARDIM, 2001).

O controle de temperatura ao redor do capilar é muito importante para assegurar separações reprodutíveis. O controle é feito geralmente por ar ou solução refrigerante, os quais são forçados a passar através do cassete, onde se encontra o capilar (CAMILLERI, 1995).

O valor do pH da solução do eletrólito é um dos parâmetros mais importantes em uma separação eletrolítica uma vez que influencia diretamente na seletividade do sistema. Em geral, uma separação eletroforética é baseada nas diferentes mobilidades dos analitos, que dependem da sua carga superficial, do valor do pK_a e do pH da solução, da massa e do PI (ponto isoelétrico) de cada um dos analitos, relacionada com a massa da molécula e do seu grau de hidratação. Desta forma, pequenas variações no pH do eletrólito são responsáveis por grandes impactos no perfil de separação dos analitos (CAMILLERI, 1995).

A parede do capilar de sílica é composta por grupos silanóis (SiOH) os quais se ionizam ($\text{SiO}^- + \text{H}^+$) quando em contato com soluções tampão com altos valores de pH. Esta dissociação produz uma superfície carregada negativamente. Uma camada de contra-íon (cátions) é então formada próxima à parede do capilar a fim de manter a eletroneutralidade. Isto forma a dupla camada e cria uma diferença de potencial muito próxima à parede e este fenômeno é conhecido como potencial zeta. O potencial zeta é essencialmente determinado pela carga da superfície na parede do capilar, que é dependente do pH e da força iônica do eletrólito. Quando uma diferença de potencial é aplicada, estes íons metálicos e suas moléculas associadas solvatadas com água migram em direção ao cátodo (Figura 3). Este movimento de íons resulta no movimento das espécies em direção ao detector e pode ser considerado como um

fluxo eletricamente dirigido (FEO) (QUEIROZ; JARDIM, 2001). Uma das vantagens do FEO é produzir uma velocidade de fluxo uniforme sem gerar pressão e gerar o movimento de quase todas as espécies, apesar das cargas, na mesma direção. Ânions serão conduzidos em direção ao cátodo uma vez que o fluxo gerado pode ser mais que uma ordem de magnitude maior que as mobilidades eletroforéticas. Assim, cátions, neutros e ânions serão eletroferografados em uma mesma corrida, uma vez que eles migram na mesma direção (QUEIROZ; JARDIM, 2001).

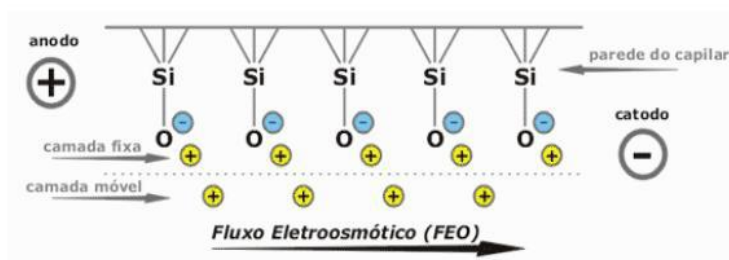


Figura 3. Migração dos íons metálicos em direção ao cátodo.

A forma de detecção mais utilizada para a eletroforese capilar é por UV-Vis, dessa forma é necessário que os componentes analisados absorvam nessa faixa de comprimento de onda. Caso eles não absorvam, como por exemplo, as aminas, uma alternativa é a utilização de um eletrólito que contenha um agente cromóforo capaz de absorver a radiação no decorrer da análise. O espectro UV do cromóforo é, então, continuamente observado e um determinado comprimento de onda onde haja alta absorbância é monitorado com o tempo, gerando o eletroferograma. Quando os analitos que não absorvem passam pelo detector, há um aumento da passagem da radiação. Esta queda de absorbância é evidenciada no eletroferograma pela formação dos picos negativos. A presença desse cromóforo no tampão pode provocar a formação de picos do sistema, por isso é necessário um tampão que possua um co-íon capaz de permitir a detecção (BORD, *et al.* 2004).

3. OBJETIVO GERAL

Desenvolver um método sensível e adequado para a determinação de metildietanolamina (MDEA) e dietanolamina (DEA) em águas salinas utilizando a eletroforese capilar.

3.1. Objetivos específicos

- ✓ Preparar amostras sintéticas contendo sólidos totais dissolvidos para o estudo de efeito de matriz (solução salina);
- ✓ Estudar os parâmetros eletroforéticos: pH da solução tampão e tempo de injeção;
- ✓ Avaliar a quantificação do MDEA e do DEA na presença de outras aminas de baixo peso molecular;
- ✓ Avaliar a utilização do TEA como padrão interno na quantificação das aminas;
- ✓ Validar o método proposto para a determinação do MDEA e DEA em amostras salinas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Instrumental

Dois equipamentos de eletroforese capilar foram utilizados para separação e identificação das amostras de aminas, um localizado no Instituto de Química, Laboratório de Integração em Tecnologia Analítica (LabITAn), com número de série DE01603149, da Agilent (Figura 5). Além desse equipamento, foi utilizado outro equipamento de eletroforese, localizado na Fundação Oswaldo Cruz, no Laboratório de Tecnologia Bacteriana (LATEB), com número de série DEDAD01368, da Agilent. As Tabelas 1, 2 e 3 apresentam os parâmetros de condicionamento do equipamento para a realização das análises. Foi utilizado um capilar de sílica de 50 μm i.d. (diâmetro

interno), (comprimento efetivo de 28,9 cm e comprimento total de 37,3 cm). A temperatura do equipamento foi de 25°C, a voltagem usada foi de 20 kV, polaridade normal e injeção hidrodinâmica com pressão de 40 mbar durante 10 s, o comprimento de detecção (λ) foi de 350 nm, comprimento de onda de referência (λ_{ref}) foi de 214 nm (BORD *et al.*, 2004), o comprimento de onda de detecção e referência foram selecionados para obter picos positivos.



Figura 5. Eletroforese Capilar (CE).

Tabela 1. Condicionamento inicial da Eletroforese Capilar.

Ordem de execução	Condicionamento	Tempo (min)
1	Lavagem do capilar com NaOH 1,0 mol L ⁻¹	5
2	Lavagem do capilar com NaOH 0,1 mol L ⁻¹	5
3	Lavagem do capilar com H ₂ O	5
4	Lavagem do capilar com tampão	5
5	Corrida da amostra	5

Em caso de troca de coluna, a lavagem inicial foi feita substituindo o NaOH 1,0 M por metanol 30 % (v/v).

Tabela 2. Condicionamento entre as amostras da Eletroforese Capilar.

Ordem de execução	Condicionamento	Tempo (min)
1	Lavagem do capilar com NaOH 0,1M	5
2	Lavagem do capilar com H ₂ O	5
3	Lavagem do capilar com tampão	5
4	Corrida da amostra	5

Tabela 3. Condicionamento final.

Ordem de execução	Condicionamento	Tempo (min)
1	Lavagem do capilar com NaOH 0,1M	5
2	Lavagem do capilar com H ₂ O	5



Figura 6. pHmetro Tec-3MP.

O pHmetro Tec-3MP, da TECNAL (Figura 6), foi usado para medir o pH dos tampões utilizados na eletroforese capilar.

4.2. Reagentes, soluções e amostras

Todas as soluções foram preparadas utilizando reagentes de grau analítico (P.A.) e água ultrapura obtida a partir do sistema de purificação Mili-Q. Os tubos de polipropileno utilizados no preparo das amostras e os *vials* da eletroforese capilar foram limpos utilizando solução de Extran 2% (v/v), enxaguados e rinsados com água ultrapura.

A seguir estão listados todos os reagentes e soluções utilizadas na análise das aminas pela técnica de eletroforese capilar. O hidróxido de sódio (NaOH), a L-histidina, o ácido acético e o metanol foram fornecidos pela VETEC. O cloreto de sódio (NaCl) e o cloreto de potássio (KCl) foram fornecidos pela Merck.

- i) Solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹: uma alíquota de 2 g de NaOH foi dissolvida em 25 mL de água. Após arrefecimento da solução à temperatura ambiente, o volume foi completado com água até 50 mL.
- ii) Solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹: uma alíquota de 1 mL da solução preparada de NaOH 1,0 mol L⁻¹ foi transferida para um balão volumétrico de 10 mL e avolumado com água.
- iii) Solução de NaCl 0,7% (m/v) e KCl 0,3% (m/v): alíquotas de 0,35 g de NaCl e 0,15 g de KCl foram dissolvidas em 25 mL de água, em seguida o volume foi completado com água até 50 mL.
- iv) L-Histidina: foram preparadas duas soluções tampão que são descritas no item 4.2.1.
- v) Solução de Ácido acético 10 % (v/v): uma alíquota de 1 mL da solução concentrada de ácido acético P.A (glacial) foi transferida para um balão volumétrico de 10 mL, e o volume foi completado com água.
- vi) Extran 2 % (v/v): uma alíquota de 200 µL da solução concentrada de Extran 100% foi transferida para um balão volumétrico de 10 mL e o volume foi completado com água.
- vii) Solução de Metanol 30 % (v/v): uma alíquota de 3,0 mL da solução concentrada de metanol P.A foi transferida para um balão volumétrico de 10,0 mL e o volume foi completado com água.
- viii) Metilamina 1000 mg L⁻¹, Etilamina 1000 mg L⁻¹, Monoetanolamina 1000 mg L⁻¹, Dietanolamina 1000 mg L⁻¹, N-metildietanolamina 1000 mg L⁻¹ e

Trietanolamina 1000 mg L⁻¹: Essas aminas foram fornecidas pelo CENPES. A partir da diluição desta solução foram preparadas as soluções de trabalho nas seguintes concentrações: 2,50; 5,00; 7,50; 10,0; 15,0; 20,0 e 100 mg L⁻¹ de acordo com cada análise.

4.2.1. Preparo da solução tampão de histidina

Nesse estudo foi utilizado o tampão acetato de histidina 10 mmol L⁻¹ em pH igual a 3,5 e no pH igual a 5,0. A solução 10 mmol L⁻¹ de L-histidina, foi preparada pela adição de 0,078 g de L-histidina em 50 mL de água. O pH dessa solução é igual a 7,8. Para alcançar os valores de pH do estudo foram adicionados 300 µL de ácido acético 10% (v/v). A solução tampão preparada foi sonificada em banho de ultrassom durante 5 minutos e filtrada em um filtro descartável com porosidade 0,45 µm. A fórmula estrutural da histidina está representada abaixo (Figura 7).

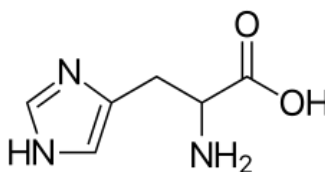


Figura 7. Fórmula estrutural da histidina

4.3. Procedimentos

4.3.1. Soluções-padrão de 1000 mg L⁻¹ das aminas MA, EA, MEA, DEA e MDEA

Soluções-padrão das aminas Metilamina (MA), Etilamina (EA), Monoetanolamina (MEA), Dietanolamina (DEA) e N-metildietanolamina (MDEA) foram diluídas em água ultrapura para as concentrações de trabalho (2,50 mg L⁻¹ – 10,0 mg L⁻¹) e armazenadas em tubos de polipropileno para evitar o fenômeno de absorção de aminas em vidro. A trietanolamina (TEA) foi utilizada como padrão interno na

concentração de 5,00 mg L⁻¹. Este também estava na concentração inicial de 1000 mg L⁻¹ e foi diluído em água ultrapura.

4.3.2. Preparo das amostras sintéticas contendo as aminas MA, EA, MEA, DEA e MDEA

Amostras sintéticas (Amostra 1, 2 e 3) foram preparadas como descrito na Tabela 4, para a determinação do DEA e MDEA na matriz salina contendo 0,014% NaCl e 0,006% KCl na presença de 5,00 mg L⁻¹ Trietanolamina como padrão interno e na ausência.

Tabela 4. Composição das amostras sintéticas (amostra 1, 2 e 3).

Amostras	Composição (mg L⁻¹)
1	2,50 mg L ⁻¹ das aminas MA, EA e MEA e 3,00 mg L ⁻¹ de MDEA
2	2,50 mg L ⁻¹ das aminas MA, EA e MEA e 6,00 mg L ⁻¹ de MDEA
3	2,50 mg L ⁻¹ das aminas MA, EA e MEA e 9,00 mg L ⁻¹ de MDEA

4.3.3. Determinação das espécies estudadas por eletroforese capilar

As soluções-padrão e amostras preparadas foram injetadas no equipamento de acordo com as condições descritas no item 4.1 utilizando a solução tampão de acetato de histidina pH 5,0 e o padrão interno de TEA na concentração igual a 5,00 mg L⁻¹.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Estudo dos analitos MA, EA, DEA, MEA e MDEA em meio aquoso

Todas as análises realizadas nos itens 5.1.1 – 5.1.4 foram realizadas no equipamento de eletroforese, localizado no Instituto de Química, Laboratório de Integração em Tecnologia Analítica (LabITAn). Nesse estudo foi utilizado o tampão acetato de histidina 10 mmol L⁻¹ no pH igual a 5,0, pois este tampão apresenta uma mobilidade próxima as dos analitos estudados (Histidina: 29,7.10⁵ cm² V⁻¹ s⁻¹ e DEA, MDEA: 31.10⁵ cm² V⁻¹ s⁻¹), possui coeficiente de absorção molar igual a 6,3 L mol⁻¹ cm⁻¹ e absorve radiação no comprimento de onda 211 nm na região do ultravioleta. Como as aminas em estudo não absorvem radiação ultravioleta, estes não são detectados diretamente.

5.1.1. Estudo para verificação dos perfis e dos tempos de migração dos analitos MA, EA, DEA, MEA e MDEA injetados separadamente em concentração de 100 mg L⁻¹

Um estudo prévio dos componentes em meio aquoso foi realizado para observar o comportamento das espécies. Para identificação do tempo de migração e avaliação do perfil de cada pico obtido foi realizada a injeção de cada composto separadamente (DEA, MA, EA, MDEA e MEA) na concentração de 100 mg L⁻¹. Os eletroferogramas dos compostos estudados e as condições analíticas estão representados abaixo (Figura 8). Os tempos de migração (min) e as áreas (mAu.min) para cada composto estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Valores obtidos para o tempo de migração (Tr) e área para cada composto mencionado acima na concentração de 100 mg L⁻¹.

Composto	Tempo de migração (min)	Área (mAu.min)
DEA	3,606	27,5
EA	2,814	47,9
MA	2,429	42,0
MDEA	3,567	26,1
MEA	2,961	43,7

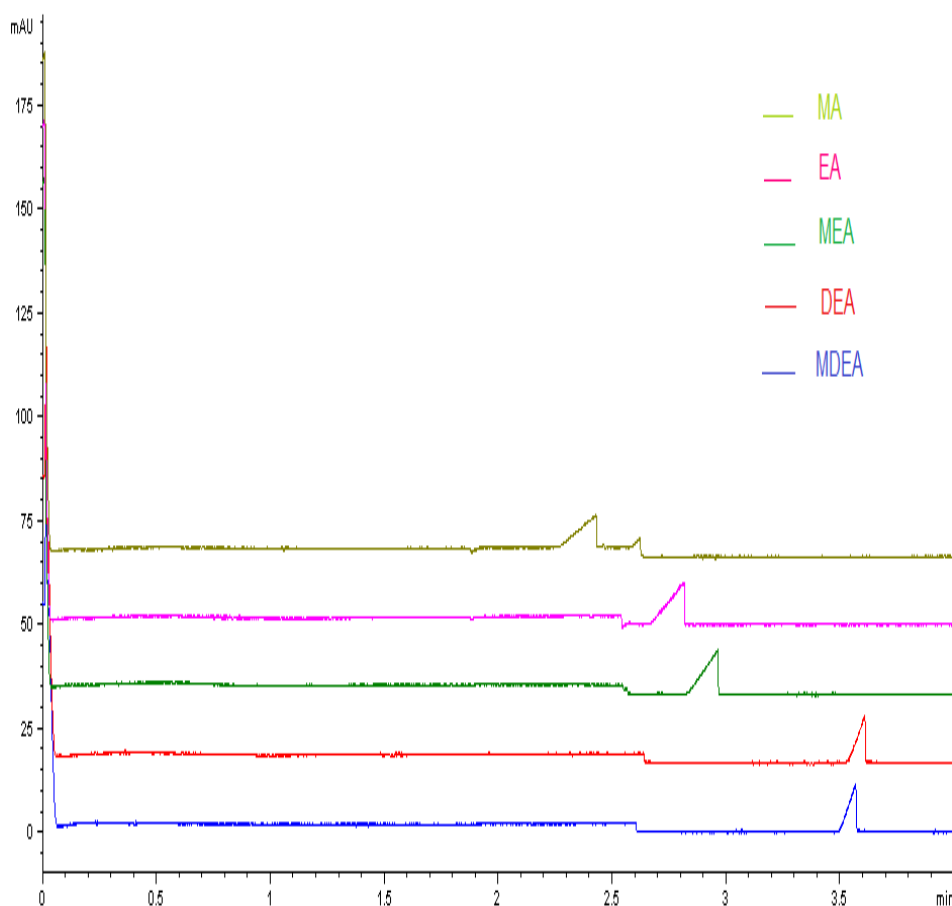


Figura 8. Eletroferograma de cada amina (MA, EA, MEA, DEA e MDEA) na concentração de 100 mg L^{-1} nas seguintes condições analíticas: coluna com capilar de sílica com $75 \text{ }\mu\text{m}$ de i.d., (comprimento efetivo de 28,9 cm e comprimento total de 37,3 cm). Temperatura de análise igual a 25°C , voltagem igual a 20 kV, polaridade normal, pressão de 40 mbar, injeção de 5 s, λ de detecção igual a 350 nm e λ_{ref} igual a 214 nm.

Observa-se que os tempos de migração dos compostos DEA (3,606 min) e MDEA (3,567 min) são muito próximos (Figura 8), indicando que provavelmente em uma mistura destes analitos teríamos uma sobreposição dos picos. Como o composto metildietanolamina (MDEA) é a amina que apresenta uma maior utilização na indústria (ABEDINI *et al.* 2010), foi proposto um método que seja capaz de determinar o MDEA, mesmo na presença do DEA. Para avaliar o comportamento das amins juntas em uma solução, foi feito um estudo contendo uma mistura de todas as amins em diferentes concentrações em água ultrapura.

5.1.2. Injeção dos analitos MA, EA, MEA, DEA e MDEA em uma solução-padrão mista em diferentes concentrações

O objetivo dessa análise foi a avaliação do comportamento das aminas em uma solução mista, se haveria sobreposição dos picos referentes aos analitos que apresentaram tempo de migração próximos no estudo anterior (item 5.1.1) foram feitas injeções com 2,50; 5,00; 7,50 e 10,0 mg L⁻¹ das soluções-padrão mista de MA, EA, MEA, DEA e MDEA em água ultrapura. O perfil dos eletroferogramas das soluções-padrão mista nas diferentes concentrações em meio aquoso está representado abaixo (Figuras 9-12). A Tabela 6 representa os valores obtidos para a área (mAu.min) e tempo de migração (min) por meio da integração de cada pico do eletroferograma obtido para cada concentração em meio aquoso.

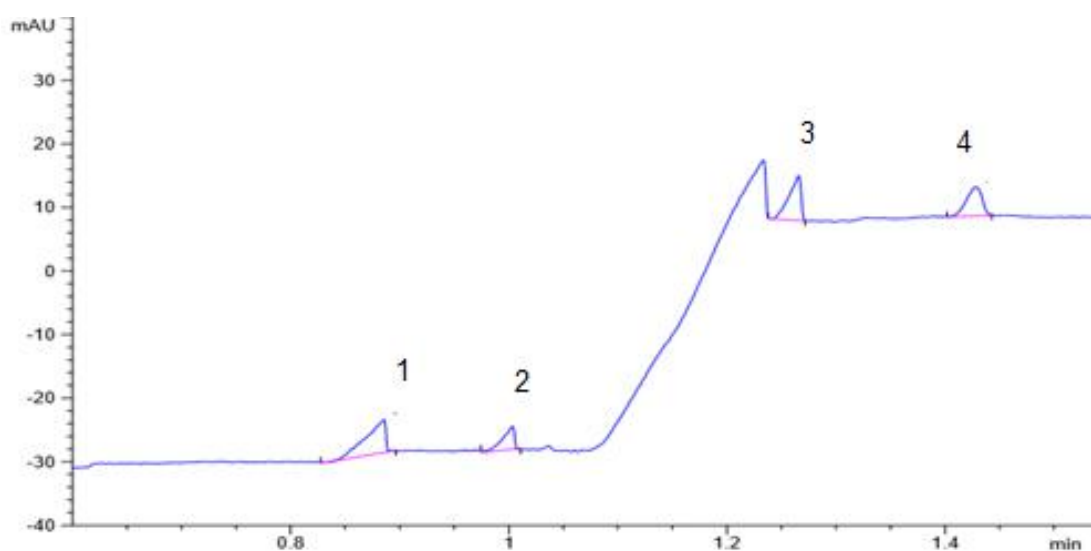


Figura 9. Eletroferograma da solução-padrão mista contendo os analitos MA, EA, MEA, DEA e MDEA em concentração igual a 2,50 mg L⁻¹ nas seguintes condições analíticas: coluna com capilar de sílica com 50 µm de i.d., (comprimento efetivo de 28,9 cm e comprimento total de 37,3 cm). Temperatura de análise igual a 25° C, voltagem igual a 20 kV, polaridade normal, pressão de 40 mbar, injeção de 5 s, λ de detecção igual a 350 nm e λ_{ref} igual a 214 nm.

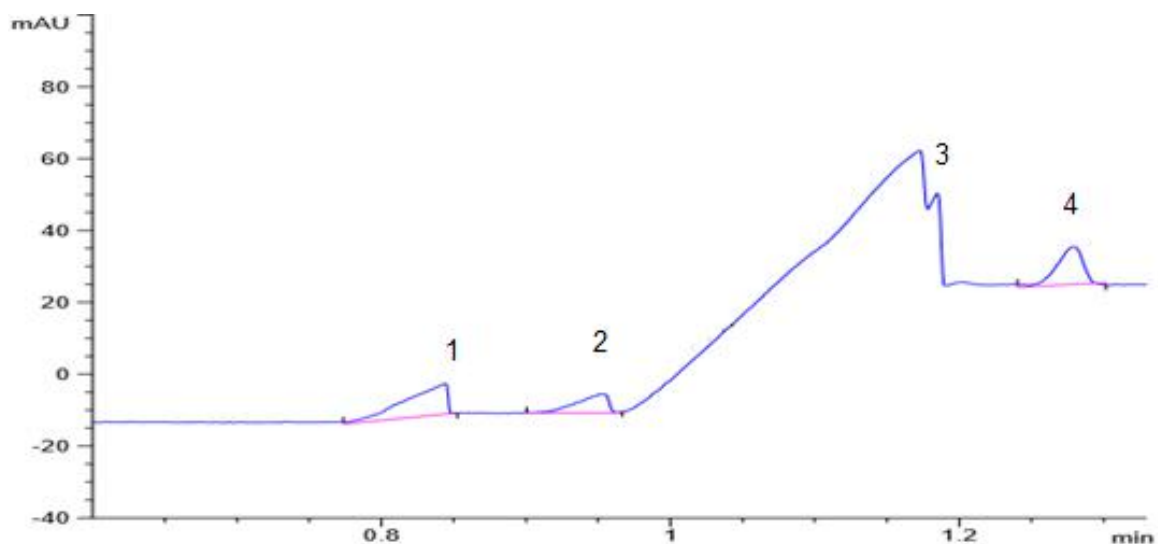


Figura 10. Solução-padrão mista contendo os analitos MA, EA, MEA, DEA e MDEA em concentração igual a $5,00 \text{ mg L}^{-1}$. Parâmetros iguais ao da Figura 9.

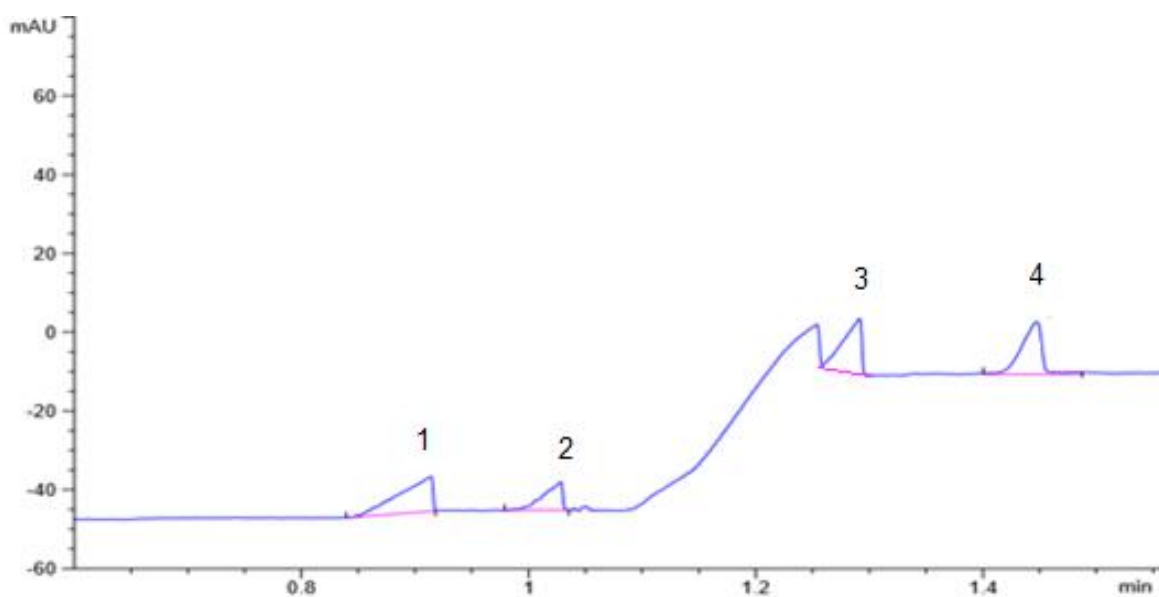


Figura 11. Solução-padrão mista contendo os analitos MA, EA, MEA, DEA e MDEA em concentração igual a $7,50 \text{ mg L}^{-1}$. Parâmetros iguais ao da Figura 9.

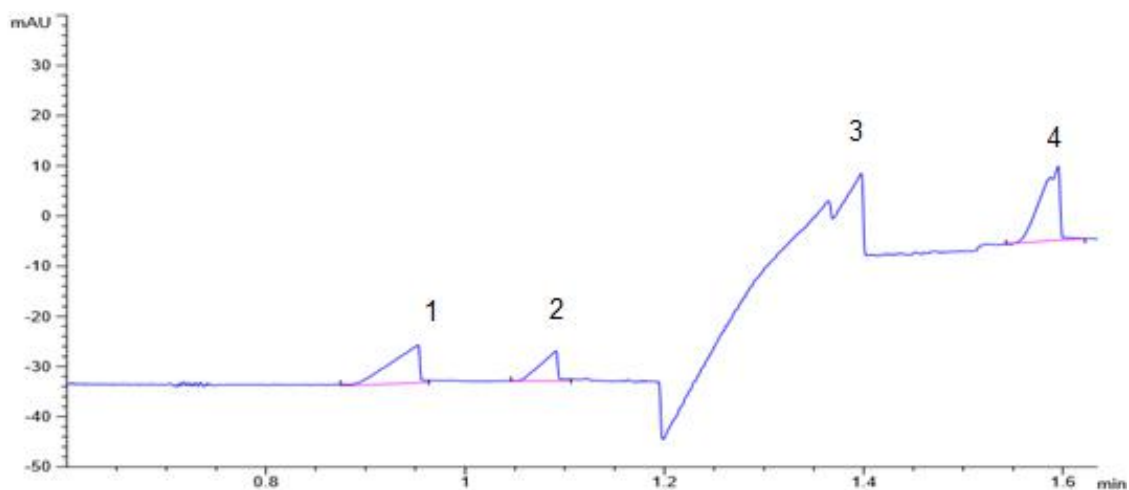


Figura 12. Solução-padrão mista contendo os analitos MA, EA, MEA, DEA e MDEA em concentração igual a 10,0 mg L⁻¹. Parâmetros iguais ao da Figura 9.

Tabela 6. Valores obtidos para o tempo de migração (Tr) e área para a mistura nas concentrações igual a 2,50; 5,00; 7,50 e 10,0 mg L⁻¹.

Concentração (mg L ⁻¹)	Composto	Tempo de Migração (min)	Área (mAu.min)
2,50	1	0,884	6,76
	2	1,002	2,75
	3	1,264	5,35
	4	1,428	4,63
5,00	1	0,843	17,3
	2	0,953	7,83
	4	1,279	13,2
7,50	1	0,912	17,9
	2	1,028	8,08
	3	1,261	14,8
	4	1,447	17,0
10,0	1	0,950	16,3
	2	1,088	7,13
	4	1,593	19,9

Neste estudo, foi observado que a separação não foi satisfatória, havendo sobreposição de picos, como já era esperado. Não se pode afirmar qual pico representa cada analito, entretanto, pode-se concluir alguns aspectos em relação aos eletroferogramas. O primeiro pico, apresenta uma área que varia pouco, com o aumento da concentração (concentração 2,50 mg L⁻¹: 6,76 mA.u.min, concentração 5,00 mg L⁻¹: 17,3 mA.u.min, concentração 7,50 mg L⁻¹: 17,9 mA.u.min e concentração 10,0 mg L⁻¹: 16,3 mA.u.min). O segundo pico, também apresenta uma área com valores bem próximos (concentração 2,50 mg L⁻¹: 5,35 mA.u.min, concentração 5,00 mg L⁻¹: 7,83 mA.u.min, concentração 7,50 mg L⁻¹: 8,08 mA.u.min e concentração 10,0 mg L⁻¹: 7,13 mA.u.min). Com isso, a respeito desses picos não se pode dizer que eles representem alguma amina, pois eles deveriam apresentar um aumento da área do pico conforme aumenta a concentração do analito. O último pico apresentou um aumento significativo do valor da área (concentração 5,00 mg L⁻¹: 13,2 mA.u.min, concentração 7,50 mg L⁻¹: 17,0 mA.u.min e concentração 10,0 mg L⁻¹: 19,9 mA.u.min), indicando possivelmente a presença de uma amina. Observa-se também que o último pico, na maior concentração 10,0 mg L⁻¹ apresenta um pequeno desvio, podendo indicar a presença das aminas DEA e MDEA.

Analisando o estudo anterior com as aminas separadamente e o estudo delas em uma solução-padrão mista, é possível que existam duas aminas co-eluídas referentes ao último pico. As outras aminas, provavelmente, estão eluindo junto com o pico oriundo do sistema. Este estudo não foi conclusivo, já que foi comprovado a sobreposição dos picos. Sendo assim, outros estudos foram realizados para a conclusão do trabalho.

5.1.3. Estudo do tempo de injeção do composto MDEA em diferentes concentrações

Como o MDEA é uma das aminas a serem quantificadas, foi feito um estudo prévio para a construção de uma curva analítica deste analito em água ultrapura. O tempo de injeção também foi estudado. Soluções-padrão contendo apenas o MDEA foram preparadas, em água ultrapura com concentrações de 2,50; 5,00; 10,0; 15,0 e 20,0 mg L⁻¹ e foram injetadas nos tempos de 5 e 10 s. A Figura 13 mostra o perfil obtido de um eletroferograma para o composto MDEA na concentração de 15,0 mg L⁻¹

¹, no tempo de injeção igual a 5 s. A Figura 14 mostra o perfil obtido de um eletroferograma para o composto MDEA na concentração de 20,0 mg L⁻¹, no tempo de injeção igual a 10 s. A Tabela 7 mostra os resultados obtidos para a área (mAu.min) e tempo de migração (min) obtidos por meio da integração do pico para todas as concentrações injetadas nos dois tempos de injeção (5 s e 10 s).

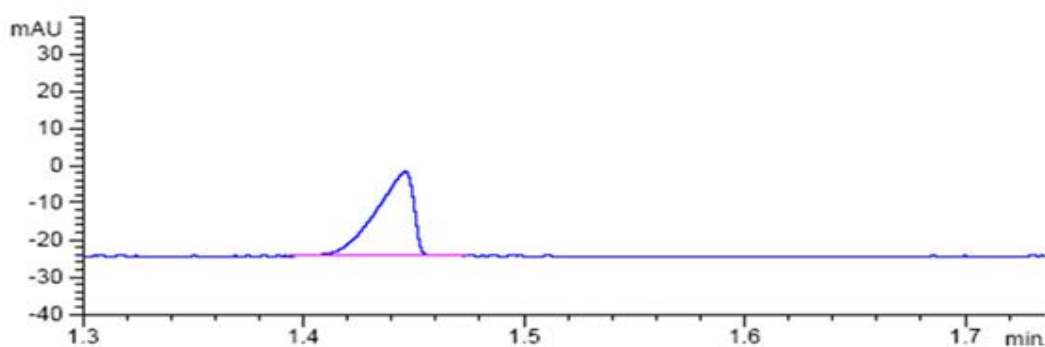


Figura 13. Eletroferograma da solução-padrão MDEA em concentração igual a 15,0 mg L⁻¹ nas seguintes condições analíticas: coluna com capilar de sílica com 50 μ m de i.d., (comprimento efetivo de 28,9 cm e comprimento total de 37,3 cm). Temperatura de análise igual a 25° C, voltagem igual a 20 kV, polaridade normal, pressão de 40 mbar, injeção de 5 s, de detecção igual a 350nm e λ_{ref} igual a 214 nm.

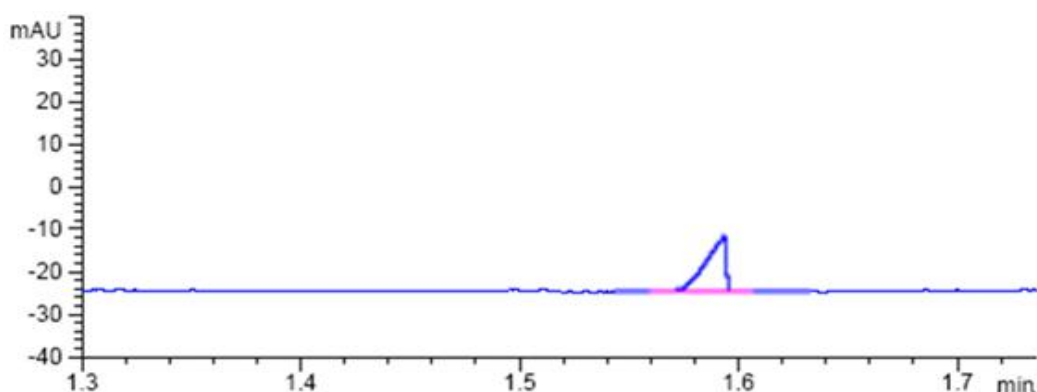


Figura 14. Eletroferograma da solução padrão MDEA em concentração igual a 20,0 mg L⁻¹ nas seguintes condições analíticas: coluna com capilar de sílica com 50 μ m de i.d., (comprimento efetivo de 28,9 cm e comprimento total de 37,3 cm). Temperatura de análise igual a 25° C, voltagem igual a 20 kV, polaridade normal, pressão de 40 mbar, injeção de 10 s, λ de detecção igual a 350 nm e λ_{ref} igual a 214 nm.

Tabela 7. Resultados obtidos para a área e Tempo de migração (Tr) do composto MDEA, no tempo de injeção igual a 5 s e 10 s.

Concentração (mg L ⁻¹)	Tempo de injeção 5 s		Tempo de injeção 10 s	
	Tempo de Migração (min)	Área (mAu.min)	Tempo de Migração (min)	Área (mAu.min)
2,50	1,429	3,30	1,333	5,50
5,00	1,372	9,70	1,327	9,80
7,50	1,305	10,7	1,461	13,7
10,0	1,493	8,00	1,516	20,2
15,0	1,529	12,2	1,403	26,4
20,0	1,540	17,3	1,533	39,1

A partir dos valores da Tabela 7 foi construída duas curvas analíticas (concentração mg L⁻¹ X Área) para os tempos de injeção igual a 5 s e 10 s. A curva analítica obtida para o tempo de injeção igual a 5 s obteve uma equação da reta igual a $y = 0,6306 x + 3,8941$ e um coeficiente de correlação (R) igual a 0,8872. A curva analítica obtida para o tempo de injeção igual a 10 s obteve uma equação da reta igual a $y = 1,875x + 0,364$ e um coeficiente de correlação (R) igual a 0,995.

Através desse estudo, o que se observa é que o tempo de injeção que obteve um melhor resultado é o de 10 s, pois este método apresentou maior sensibilidade (1,875) e maior linearidade, com o coeficiente de correlação igual a 0,995, com isso as próximas análises foram feitas utilizando esse tempo de injeção.

5.2. Estudo dos analitos MA, EA, DEA, MEA e MDEA em solução salina contendo NaCl e KCl

5.2.1. Estudo do comportamento da solução salina contendo NaCl e KCl

Um estudo contendo uma mistura de NaCl e KCl para a preparação da solução salina (matriz) em três concentrações diferentes dos sais foi realizado para a preparação da solução salina (matriz). O parâmetro avaliado neste estudo foi o perfil do pico obtido para a solução salina NaCl e KCl em determinadas concentrações a fim de estabelecer uma concentração salina adequada para a quantificação na presença do MDEA. As análises foram realizadas no equipamento de eletroforese, localizado no Instituto de Química, LabITAn. As três concentrações salinas estudadas foram (i) 0,07% de NaCl e 0,03 % de KCl, (ii) 0,007% de NaCl e 0,003% de KCl e (iii) 0,014% de NaCl e 0,006% de KCl. A Figura 15 mostra o eletroferograma obtido a partir da injeção da primeira solução salina (i) estudada. O resultado obtido foi um pico de área igual a 2200,5 mAu.min no tempo de 1,481 min. O valor obtido para esta área foi muito alto, o que poderia ocasionar uma sobrecarga na coluna e a sobreposição ao pico referente ao MDEA, sendo difícil de quantificá-lo. Dessa forma, foi feita uma diluição de 10x na primeira solução salina resultando na segunda solução (ii). A Figura 17 mostra o resultado da injeção desta segunda solução salina (ii). O resultado obtido foi um pico de área 481,0 mAu.min, no tempo de 1,257 min, valor este mais adequado para conseguir quantificar o MDEA nesta solução. Como a solução 10x diluída apresentou resultados satisfatórios, aumentou-se 2x a concentração da segunda solução, pois a quantidade de NaCl e KCl era muito baixo para representar as concentrações de sódio e potássio presentes nas águas residuais. Com isso, obteve-se a terceira solução salina (iii). A Figura 16 apresenta o eletroferograma obtido com esta solução salina contendo 0,014% de NaCl e 0,006% de KCl. Pode-se observar um pico de área 966,4 mAu.min e tempo igual a 1,460 min, com esse valor de área também foi possível construir uma curva analítica para o MDEA em meio salino nessas concentrações. Todos os tempos de injeção foram iguais a 10 s.

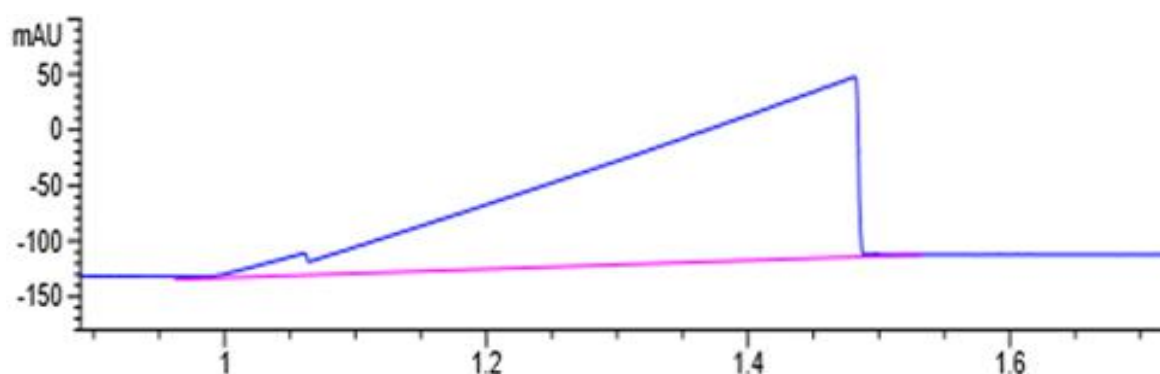


Figura 15. Eletroferograma da solução salina contendo 0,07% de NaCl e 0,03% de KCl nas seguintes condições analíticas: coluna com capilar de sílica com 50 μm de i.d., (comprimento efetivo de 28,9 cm e comprimento total de 37,3 cm). Temperatura de análise igual a 25° C, voltagem igual a 20 kV, polaridade normal, pressão de 40 mbar, injeção de 10 s, λ de detecção igual a 350nm e λ_{ref} igual a 214 nm.

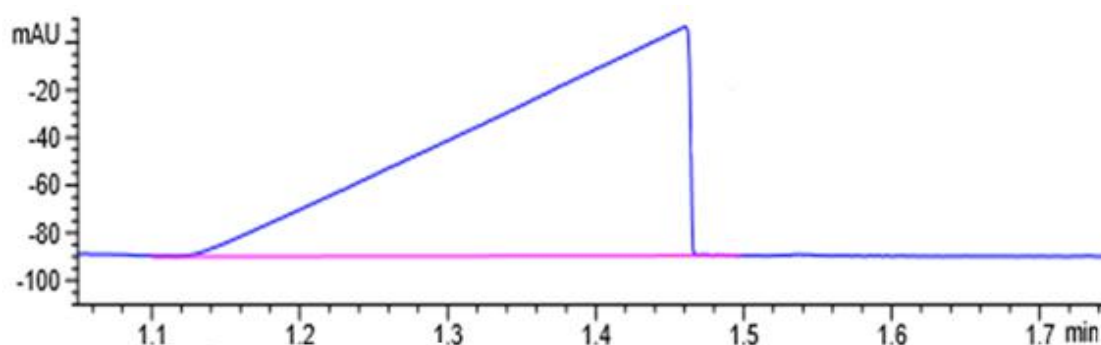


Figura 16. Eletroferograma da solução salina contendo 0,014% de NaCl e 0,006% de KCl nas mesmas condições da Figura 15.

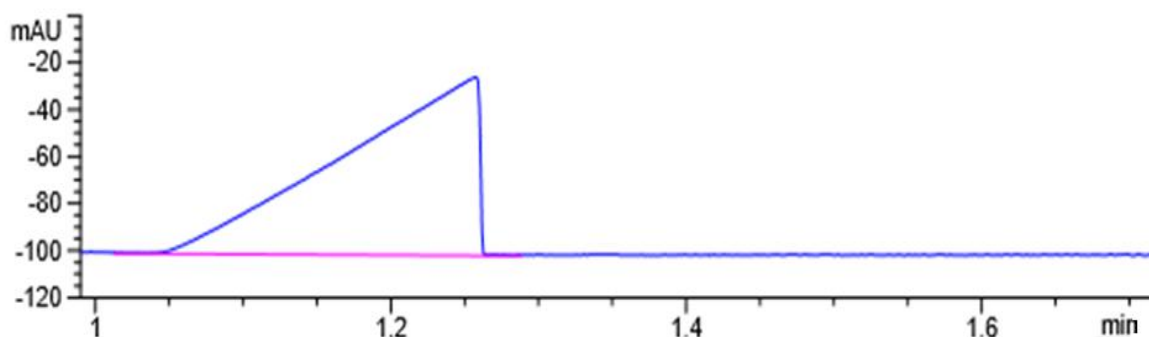


Figura 17. Eletroferograma da solução salina contendo 0,007% de NaCl e 0,003% de KCl nas mesmas condições da Figura 15.

5.2.2. Estudo para verificação dos perfis e dos tempos de migração dos analitos MA, EA, DEA, MEA e MDEA injetados separadamente com concentração de 5,00 mg L⁻¹ em solução salina 0,014% NaCl 0,006% KCl

Soluções-padrão individuais das aminas MA, DEA, MEA, MDEA e EA contendo 5,00 mg.L⁻¹ foram injetadas separadamente. Esse estudo foi conduzido no equipamento localizado na Fundação Oswaldo Cruz, no Laboratório de Tecnologia Bacteriana (LATEB). A Figura 18 mostra os eletroferogramas obtidos para cada amina. A Tabela 8 apresenta os valores dos tempos de migração e das áreas obtidas na integração dos picos.

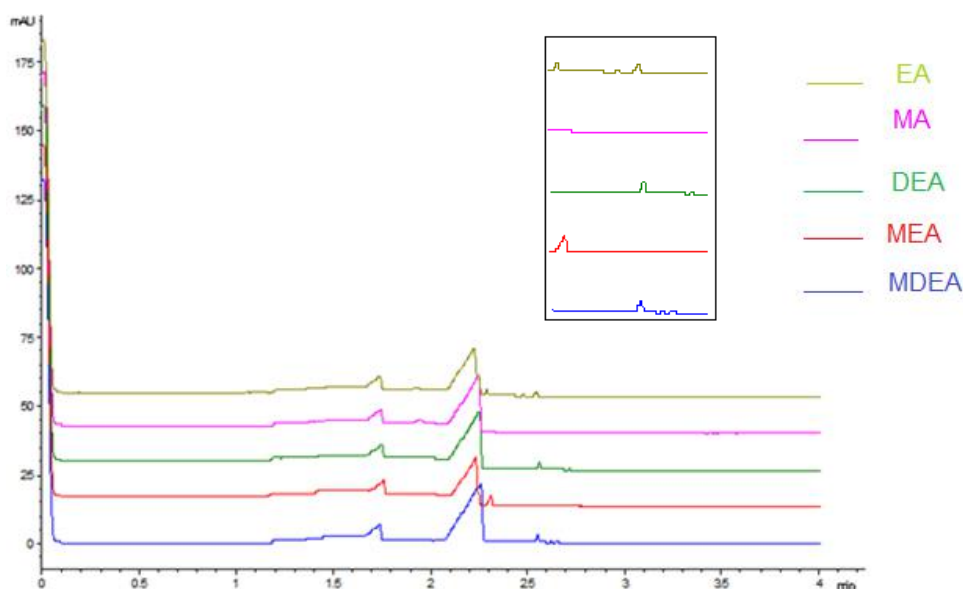


Figura 18. Eletroferogramas das soluções-padrão das aminas contendo 5,00 mg L⁻¹ em meio salino na concentração de 0,014% de NaCl e 0,006% de KCl nas seguintes condições analíticas: coluna com capilar de sílica com 50 μ m de i.d., comprimento total de 37,3 cm. Temperatura de análise igual a 25° C, voltagem igual a 20 kV, polaridade normal, pressão de 40 mbar, injeção de 10 s, λ de detecção igual a 350nm e λ_{ref} igual a 214 nm.

Tabela 8. Resultados obtidos para o tempo de migração (Tr) e área para cada composto mencionado acima na concentração de 5,00 mg.L⁻¹.

Composto	Área do Sal (mAu.min)	Tempo de Migração sal (min)	Área do Composto (mAu.min)	Tempo de Migração do Composto (min)
MDEA	15,4	1,738	2,20	2,553
EA	12,0	1,737	1,48	2,284
MEA	13,0	1,759	3,56	2,314
DEA	13,0	1,750	2,40	2,563
MA	-	-	-	-

Na Figura 18, o primeiro pico que aparece nos eletroferogramas representa a solução salina na concentração de 0,014% de NaCl e 0,006% de KCl. O pico do meio representa um pico do sistema, pois ele está presente em todos os eletroferogramas com a mesma intensidade e o terceiro pico representa o composto analisado. O perfil do pico, assim como o comportamento se reproduz em relação ao estudo realizado em meio aquoso, o composto MDEA (2,553 min) e DEA (2,563 min) tem valores de tempos de migração muito próximos. O composto MA não obteve um pico no eletroferograma, o que indica que ele tenha sido eluído junto com o pico de sistema.

5.2.3. Curva analítica do MDEA em solução salina contendo 0,007% de NaCl e 0,003% de KCl e solução tampão pH igual a 5,0

Inicialmente, foi construída uma curva analítica em meio salino contendo 0,007% de NaCl e 0,003% de KCl. Com isso, foram preparadas soluções-padrão de MDEA nas concentrações de 2,50; 5,00; 7,50; 15,0 e 20,0 mg L⁻¹. Foi utilizado o tampão acetato de L-histidina pH igual a 5,0, e tempo de injeção igual a 10 s. Esse estudo foi conduzido no equipamento de eletroforese, localizado no Instituto de Química, Laboratório de Integração em Tecnologia Analítica (LabITAn). A Figura 19 mostra o perfil de uma injeção de MDEA na concentração de 7,50 mg L⁻¹ em meio contendo 0,007% de NaCl e 0,003% de KCl. A Tabela 9 mostra os resultados obtidos para a área (mAu.min) e tempo de migração (min) por meio da integração do pico do

MDEA e do pico referente a solução salina para todas as concentrações de MDEA estudadas com um tempo de injeção de 10 segundos.

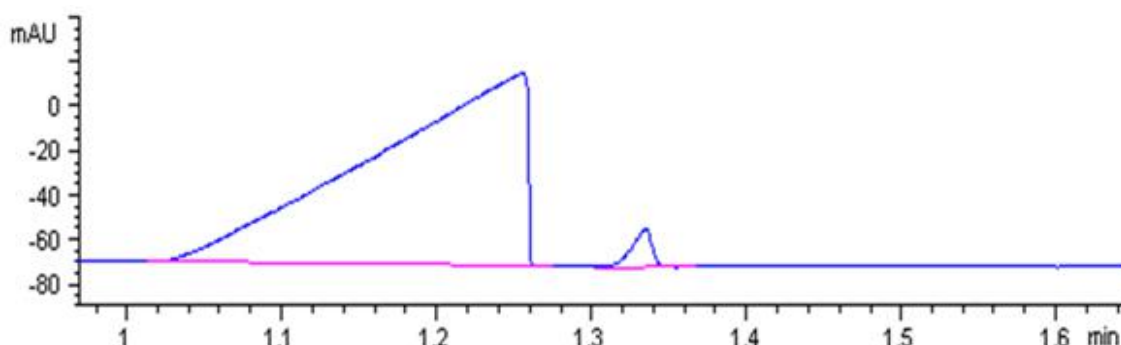


Figura 19. Eletroferograma da solução-padrão MDEA contendo $7,50 \text{ mg L}^{-1}$ em meio salino de 0,007% de NaCl e 0,003% de KCl nas seguintes condições analíticas: coluna com capilar de sílica com $50 \text{ }\mu\text{m}$ de i.d., comprimento total de 37,3 cm. Temperatura de análise igual a 25°C , voltagem igual a 20 kV, polaridade normal, pressão de 40 mbar, injeção de 10 s, λ de detecção igual a 350 nm e λ_{ref} igual a 214 nm.

Tabela 9. Resultados obtidos para a área e Tempo de migração (T_r) do composto MDEA em meio contendo 0,007% de NaCl e 0,003% de KCl.

Concentração (mg L^{-1})	Tempo de Migração (min)	Área (mAu.min)	Tempo de Migração Sal (min)	Área do Sal (mAu.min)
2,50	1,603	5,2	1,416	506,6
5,00	1,302	10,3	1,173	558,6
7,50	1,304	15,3	1,208	595,1
15,0	1,139	38,9	1,130	771,4
20,0	1,089	49,1	1,082	790,1

A partir dos valores da Tabela 9 foi construída uma curva analítica (concentração mg L^{-1} X Área). Essa curva obteve uma equação da reta igual a $y = 2,620x - 2,440$ e um coeficiente de correlação (R) igual a 0,997.

5.2.4. Curva analítica do MDEA em solução salina contendo 0,014% de NaCl e 0,006 de KCl % e solução tampão pH igual a 5,0

A curva analítica foi construída utilizando solução-padrão contendo MDEA nas concentrações iguais a 2,50; 5,00; 7,50, 10,0 e 12,5 mg L⁻¹ em meio salino de 0,014% e NaCl 0,006% KCl, no tampão de acetato de histidina pH igual a 5,0 e tempo de injeção igual a 10 s (n=3). Esse estudo foi conduzido no equipamento localizado na Fundação Oswaldo Cruz, no Laboratório de Tecnologia Bacteriana (LATEB). A Tabela 10 mostra os resultados obtidos para a área e tempo de migração pela integração do pico referente ao MDEA e à solução salina. A Figura 20 mostra o perfil de uma injeção de MDEA na concentração de 5,00 mg L⁻¹ em meio contendo 0,014% de NaCl e 0,006 de KCl %. O pico 1 representa a solução salina na concentração de 0,014% de NaCl e 0,006% de KCl. O pico do meio representa um pico do sistema, pois ele está presente em todos os eletroferogramas com a mesma intensidade e o terceiro pico representa o composto analisado.

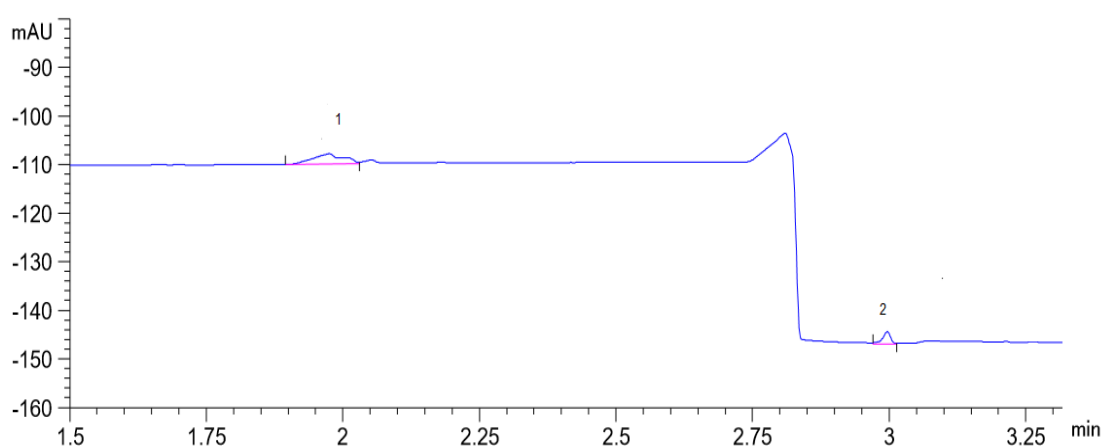


Figura 20. Eletroferograma da solução-padrão MDEA contendo 5,00 mg L⁻¹ nas seguintes condições analíticas igual a Figura 19 em solução salina 0,014% NaCl 0,006% KCl.

Tabela 10. Resultados obtidos pela integração dos picos referentes ao composto MDEA e tempo de migração em meio contendo 0,014% de NaCl e 0,006% KCl.

Concentração (mg L ⁻¹)	Tempo de Migração (min)	Área (mAu.mi n)	Tempo de Migração Sal (min)	Área Sal (mAu.min)
2,50	3,029	1,43	2,037	8,17
2,50	3,037	1,43	2,037	8,20
2,50	3,045	1,43	2,036	8,15
5,00	2,997	2,70	1,975	8,11
5,00	2,902	2,67	1,974	8,11
5,00	2,870	2,90	1,974	8,14
7,50	2,821	4,06	2,014	8,07
7,50	2,883	4,05	2,014	8,06
7,50	2,848	3,87	2,015	8,07
10,0	2,879	5,18	2,018	8,73
10,0	2,880	5,04	2,018	8,73
10,0	2,882	5,23	2,018	8,73

A partir dos valores da Tabela 10 foi construída uma curva analítica (concentração mg L⁻¹ X Área). Essa curva obteve uma equação da reta igual a $y = 0,496x + 0,235$ e um R igual a 0,998.

5.2.5. Curva analítica do MDEA em solução salina contendo 0,014% de NaCl e 0,006% de KCl % e solução tampão pH igual a 3,5

A curva analítica foi construída utilizando solução-padrão contendo MDEA nas concentrações iguais a 2,50; 5,00; 7,50, 10,0 e 12,5 mg L⁻¹ em meio salino de 0,014% e NaCl 0,006% KCl e tempo de injeção igual a 10 s. Esse estudo foi conduzido no equipamento de eletroforese, localizado no Instituto de Química, Laboratório de Integração em Tecnologia Analítica (LabITAn). O objetivo era diminuir o pH para estudar a influência do meio na eluição do composto e consequentemente na formação do pico, para garantir se ocorreria a formação de um pico mais fino. A Tabela 11 mostra os resultados obtidos pela integração do MDEA e tempo de migração para todas as concentrações estudadas. A Figura 21 mostra o perfil de uma injeção de MDEA na concentração de 2,50 mg L⁻¹ em meio salino contendo 0,014% de NaCl e 0,006 de KCl %. O pico 1 representa a solução salina representa a solução salina na

concentração de 0,014% de NaCl e 0,006% de KCl e o segundo pico representa o composto analisado.

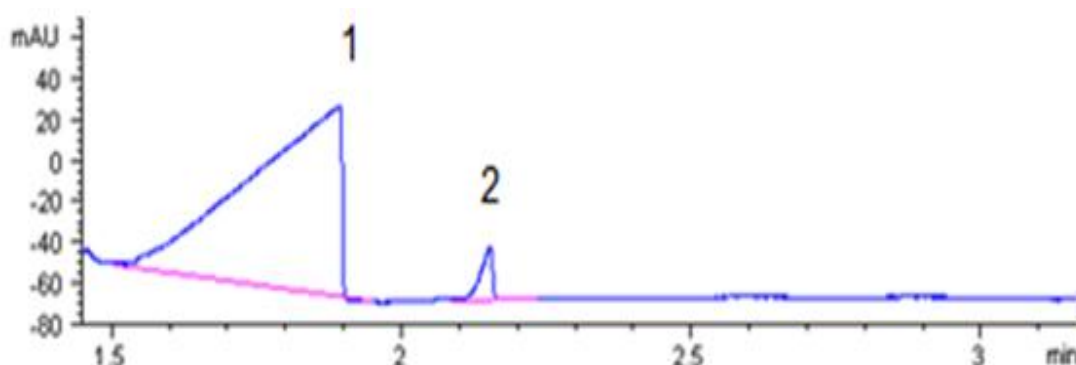


Figura 21. Eletroferograma da solução padrão MDEA contendo $2,50 \text{ mg L}^{-1}$ nas mesmas condições analíticas da Figura 19 em solução salina 0,014% de NaCl e 0,006% KCl em pH 3,5.

Tabela 11. Resultados obtidos pela integração dos picos referentes ao composto MDEA em meio contendo 0,014% e NaCl 0,006% KCl.

Concentração (mg L^{-1})	Tempo de Migração (min)	Área (mAu.min)	Tempo de Migração Sal (min)	Área Sal (mAu.min)
2,50	2,205	5,60	1,929	1321
5,00	2,599	12,2	2,119	1240
7,50	2,634	16,6	2,088	653
10,0	2,130	25,1	1,896	939
12,5	2,079	35,6	1,893	1017

A partir dos valores da Tabela 11 foi construída uma curva analítica (concentração mg L^{-1} X Área). Essa curva obteve uma equação da reta igual a $y = 2,916x - 2,850$ e um R igual a 0,988.

Comparando as curvas analíticas nas diferentes concentrações salinas e nos diferentes pHs, podemos observar que a curva com a concentração salina (0,014% NaCl e 0,006% KCl) no pH igual a 5,0 apresentou os melhores resultados, pois obteve uma maior concentração de sais dissolvidos, aproximando-se do valor das

concentrações de sódio e potássio que as amostras de águas residuais apresentam. Além disso, a curva analítica apresentou uma maior linearidade (coeficiente de correlação igual a 0,998) para essa concentração, nesse valor de pH. Dessa forma, as análises seguintes foram realizadas na matriz salina contendo 0,014% de NaCl e 0,006% de KCl e solução tampão de histidina pH 5,0.

5.2.6. Determinação de MDEA e DEA na presença das aminas MA, EA e MEA em solução salina contendo 0,014% de NaCl e 0,006% de KCl

A curva analítica foi construída utilizando solução-padrão mista contendo aminas MEA, DEA, EA, MA e MDEA nas concentrações iguais a 2,50; 5,00; 7,50 e 10,0 mg L⁻¹ em meio salino de 0,014% e NaCl 0,006% KCl. O perfil do eletroferograma da solução-padrão mista na concentração de 7,50 mg L⁻¹ está representado abaixo (Figura 22). A precisão do método para a determinação do MDEA na presença do DEA foi avaliada através do teste de adição e recuperação. A solução-padrão contendo 2,50 mg L⁻¹ de MEA, DEA, EA, MA e MDEA foi fortificada com 6,00 mg L⁻¹ do composto MDEA (n=3). Sabe-se que o pico 3 representa o DEA (2,43 mAu.min) e o 4 o MDEA (3,46 mAu.min), pois o pico apresentou uma área maior. No teste de adição e recuperação foi obtida uma recuperação igual a (94 ± 4) % do composto MDEA. Recuperações entre 85 e 115 % foram consideradas satisfatórias. Os picos 3 e 4 aumentados em 400% para melhorar a visualização da integração de cada pico (Figura 23).

O primeiro pico representa a solução salina contendo 0,014% de NaCl e 0,006% de KCl, o segundo pico representa uma junção dos picos MA, MEA e EA que apresentaram tempos próximos, tudo indica que eles foram eluídos juntos com o pico do sistema, por isso esse pico tão grande em relação aos demais. Os picos 3 e 4 representam os compostos MDEA e DEA que apresentaram tempos bem próximos e maiores que os dos outros compostos. As Tabelas 12 e 13 mostram as características analíticas referente a cada analito (DEA e MDEA). O limite de detecção (LD) foi calculado a partir da equação $LD = 3s / \beta$. O limite de quantificação (LQ) foi calculado a partir da equação $LQ = 10s / \beta$, onde s é a estimativa do desvio padrão do coeficiente linear da curva analítica e β é a inclinação da curva analítica (SILVA, 2016).

Neste estudo pode-se observar que não foi possível a separação das aminas MA, EA, MEA, DEA e MDEA em solução salina contendo 0,014% de NaCl e 0,006% de KCl. A mesma observação já havia sido feita quando as aminas foram preparadas em água ultrapura. Isso confirma o que já havia sido proposto anteriormente.

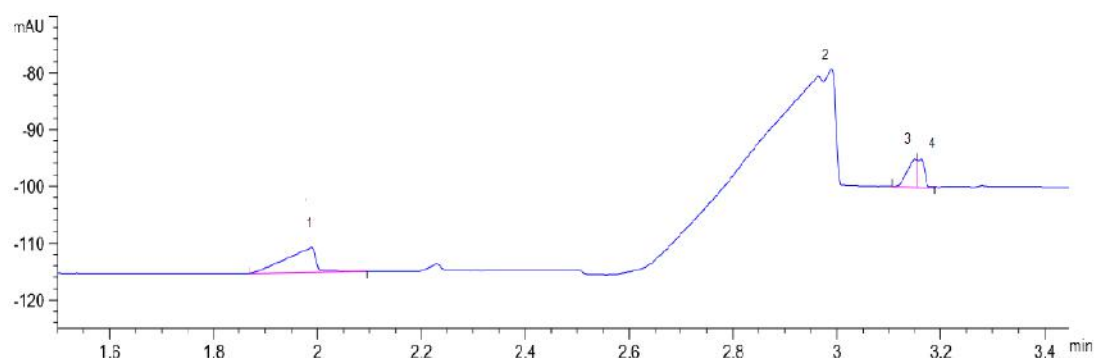


Figura 22. Eletroferograma da solução-padrão mista contendo $7,50 \text{ mg L}^{-1}$ em solução salina 0,014% NaCl 0,006% KCl nas seguintes condições analíticas: coluna com capilar de sílica com $50 \text{ }\mu\text{m}$ de i.d., (comprimento efetivo de 28,9 cm e comprimento total de 37,3 cm). Temperatura de análise igual a 25°C , voltagem igual a 20 kV, polaridade normal, pressão de 40 mbar, injeção de 10 s, de detecção igual a 350nm e λ_{ref} igual a 214 nm.

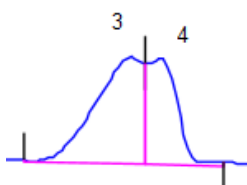


Figura 23. Picos 3 e 4 aumentados em 400 % para melhor visualização da integração de cada pico.

Tabela 12. Características analíticas do método para a determinação do MDEA em solução salina contendo as aminas MA, EA, DEA, MEA em solução salina de 0,014% NaCl e 0,006% de KCl.

Limite de detecção (mg L⁻¹)	0,74
Limite de quantificação (mg L⁻¹)	2,23
Coeficiente de correlação	0,994
Sensibilidade (CPS.L mg⁻¹)	0,586
Faixa linear de trabalho (mg L⁻¹)	2,50 – 10,0
Desvio padrão relativo (RSD %) (n=3)	4,0

Tabela 13. Características analíticas do método para a determinação do DEA em solução salina contendo as aminas MA, EA, MEA e MDEA em solução salina 0,014% de NaCl e 0,006% de KCl.

Limite de detecção (mg L⁻¹)	0,82
Limite de quantificação (mg L⁻¹)	2,47
Coeficiente de correlação	0,993
Sensibilidade (CPS.L mg⁻¹)	1,251
Faixa linear de trabalho (mg L⁻¹)	2,50 – 10,0
Desvio padrão relativo (RSD %) (n=3)	3,0

5.2.7. Determinação de MDEA e DEA em solução salina contendo 0,014% de NaCl e 0,006% de KCl na presença das aminas MA, EA e MEA utilizando a TEA como padrão interno

A curva analítica foi construída utilizando solução padrão mista contendo aminas MEA, DEA, EA, MA e MDEA nas concentrações iguais a 2,50; 5,00; 7,50 e 10,0 mg L⁻¹ em meio salino de 0,014% e NaCl 0,006% KCl. Em cada solução- padrão foram adicionados 5,00 mg L⁻¹ do padrão interno TEA. O perfil do eletroferograma obtido para a solução padrão mista com concentração igual a 7,50 mg L⁻¹, contendo 5,00 mg L⁻¹ de TEA em meio salino contendo 0,014% de NaCl e 0,006% de KCl está representado abaixo (Figura 24). O primeiro pico representa a solução salina contendo 0,014% de NaCl e 0,006% de KCl, o pico 2 representa o DEA e o 3, MDEA e o pico 4 representa o TEA. A precisão desse método para a determinação do MDEA na presença do DEA foi avaliada através do teste de adição e recuperação. A solução contendo 2,50 mg L⁻¹ de MEA, DEA, EA, MA e MDEA foi fortificada com 6,00 mg L⁻¹ do composto MDEA (n=3). No teste de adição e recuperação foi obtida uma recuperação igual a (95 ± 6) % do composto MDEA. Recuperações entre 85 e 115 % foram consideradas satisfatórias.

As Tabelas 14 e 15 mostram as características analíticas referente a cada método. O cálculo do limite de detecção e quantificação foi realizado do mesmo modo que no item anterior. Para a determinação do MDEA e DEA os coeficientes de correlação foram maiores que 0,99 indicando boa linearidade na faixa de concentração estudada. O desvio padrão relativo (RSD) obtido para o MDEA e DEA foram menores ou igual a 5,0%, indicando precisão nas medidas.

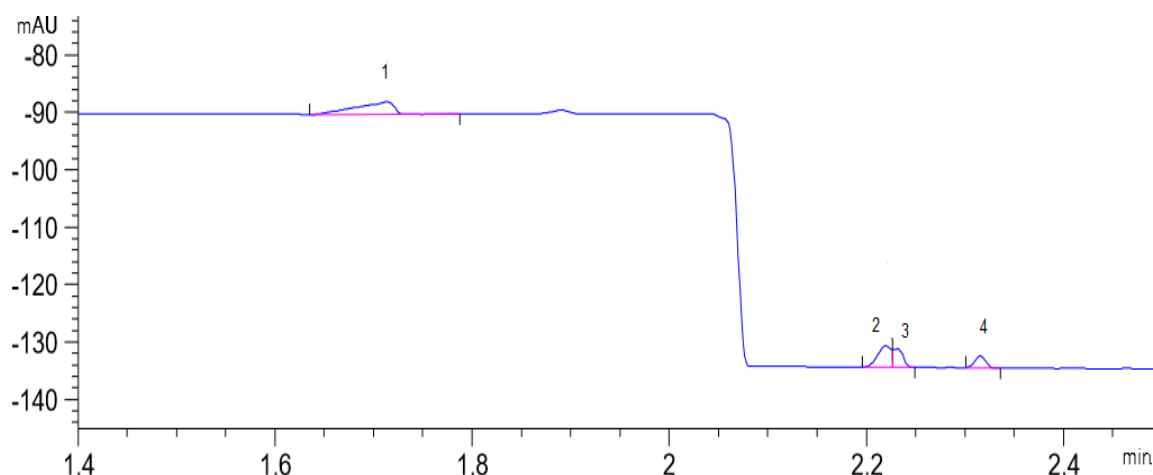


Figura 24. Eletroferograma da solução-padrão MA, DEA, MEA, EA e MDEA na concentração $7,50 \text{ mg L}^{-1}$ e TEA $5,00 \text{ mg L}^{-1}$ em solução salina $0,014\% \text{ NaCl}$ $0,006\% \text{ KCl}$ nas seguintes condições analíticas: coluna com capilar de sílica com $50 \text{ }\mu\text{m}$ de i.d, (comprimento efetivo de $28,9 \text{ cm}$ e comprimento total de $37,3 \text{ cm}$). Temperatura de análise igual a 25° C , voltagem igual a 20 kV , polaridade normal, pressão de 40 mbar , injeção de 10 s , de detecção igual a 350 nm e λ_{ref} igual a 214 nm .

Tabela 14. Características analíticas do método de determinação do MDEA na presença de MA, EA, DEA, MEA, utilizando $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ de TEA como padrão interno em meio contendo $0,014\%$ de NaCl e $0,006\%$ de KCl .

Limite de detecção (mg L^{-1})	0,66
Limite de quantificação (mg L^{-1})	2,01
Coefficiente de correlação	0,996
Sensibilidade (CPS.L mg^{-1})	0,135
Faixa linear de trabalho (mg L^{-1})	2,50 – 10,0
Desvio padrão relativo (RSD %) (n=3)	6,0

Tabela 15. Características analíticas do método de determinação do DEA em um misto MA, EA, DEA, MEA e MDEA, utilizando adição padrão em meio contendo 0,014% de NaCl e 0,006% de KCl e 5,00 mg L⁻¹ TEA.

Limite de detecção (mg L⁻¹)	0,44
Limite de quantificação (mg L⁻¹)	1,35
Coeficiente de correlação	0,998
Sensibilidade (CPS.L mg⁻¹)	0,214
Faixa linear de trabalho (mg L⁻¹)	2,50 – 10,0
Desvio padrão relativo (RSD %) (n=3)	8,0

5.2.8. Determinação de MDEA e DEA nas amostras de aminas em diferentes concentrações utilizando os métodos sem a adição e com a adição do TEA como padrão interno em solução salina 0,014% NaCl 0,006% KCl

As amostras preparadas como descrito no item 4.3.2 foram analisadas, as concentrações de MDEA e DEA foram determinadas utilizando os dois métodos propostos um sem a adição do padrão interno e outro com. No método com adição do padrão interno foram adicionados 5,00 mg L⁻¹ de TEA em todas as amostras e soluções padrão. O perfil dos eletroferogramas da amostra 2 obtidas pelos dois métodos estão representados na Figura 25, sem a adição e com a adição de 5,00 mg L⁻¹ de TEA (Figura 26). A Tabela 16 mostra todos resultados obtidos para os analitos MDEA e DEA utilizando os dois métodos propostos. Recuperações de 85 a 115% foram consideradas satisfatórias. Os RSDs% para todas as amostras foram ≤ 14%, indicando que o método é preciso e exato. Podemos observar que todas as amostras apresentaram boas recuperações para o MDEA em ambos os métodos. Para o DEA todas as recuperações foram satisfatórias utilizando o método com a adição do TEA, já para o método sem a adição do TEA apenas a amostra 1 apresentou bons resultados (85 ± 3 %). A comparação entre os resultados obtidos para as amostras utilizando os dois métodos foi realizada comparando-se os intervalos de confiança (ic), calculado pela fórmula: $IC = t s / \sqrt{n}$ com nível de confiança igual a 95 %. A avaliação

indicou que os resultados foram estatisticamente semelhantes para o MDEA em todas as amostras e para o DEA apenas a amostra 1. Sendo assim, para a quantificação dos compostos MDEA e DEA em soluções salinas (0,014% de NaCl e 0,006 % de KCl) é necessário a utilização do padrão interno. Os gráficos das curvas analíticas do método de determinação do MDEA (Figura 27) e DEA (Figura 28), com a adição da TEA como padrão interno.

Tabela 16. Recuperação (%) obtida para os analitos MDEA e DEA nas amostras 1, 2 e 3 para os dois métodos, sem adição e com adição de TEA (n=3).

Amostras	Analitos	Método sem TEA		Método com TEA	
		Concentração (mg L ⁻¹)	Recuperação (%)	Concentração (mg L ⁻¹)	Recuperação (%)
1 ^a	MDEA	3,1 ± 0,1	104,6 ± 4	3,1 ± 0,2	103 ± 7
	DEA	2,1 ± 0,1	85 ± 3	2,6 ± 0,3	105 ± 14
2 ^b	MDEA	5,9 ± 0,2	94 ± 4	6,1 ± 0,4	101 ± 6
	DEA	1,5 ± 0,1	58 ± 3	2,9 ± 0,5	114 ± 8
3 ^c	MDEA	8,6 ± 0,4	95 ± 4	8,2 ± 0,6	91 ± 7
	DEA	1,2 ± 0,2	47 ± 6	2,6 ± 0,1	104 ± 5

^acomposição: 2,50 mg L⁻¹ de MA, EA, DEA, MEA e 3,00 mg L⁻¹ MDEA

^bcomposição: 2,50 mg L⁻¹ de MA, EA, DEA, MEA e 6,00 mg L⁻¹ MDEA

^ccomposição: 2,50 mg L⁻¹ de MA, EA, DEA, MEA e 9,00 mg L⁻¹ MDEA

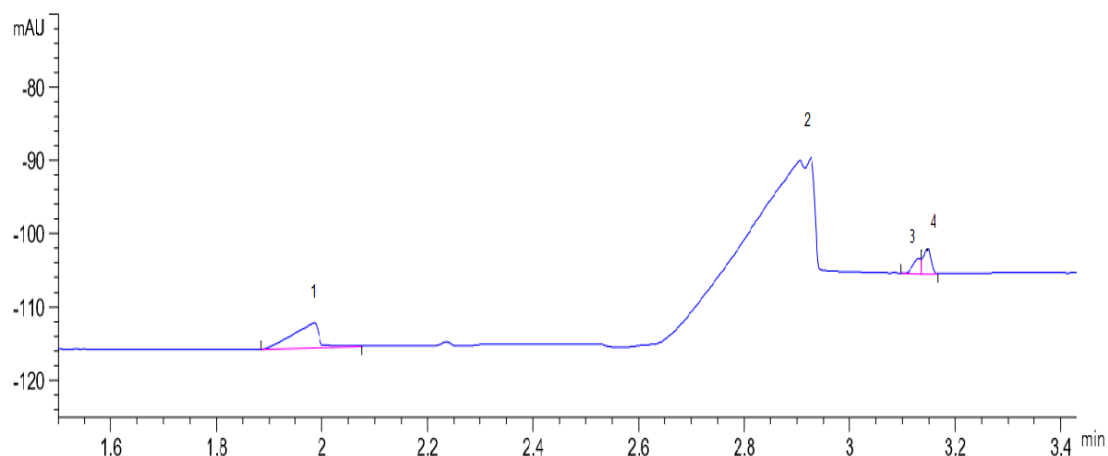


Figura 25. Eletroferograma da amostra 2 em solução salina com 0,014% de NaCl e 0,006% de KCl com as seguintes condições analíticas: coluna com capilar de sílica com 50 μm de i.d., (comprimento efetivo de 28,9 cm e comprimento total de 37,3 cm). Temperatura de análise igual a 25° C, voltagem igual a 20 kV, polaridade normal, pressão de 40 mbar, injeção de 10 s, λ de detecção igual a 350nm e λ_{ref} igual a 214 nm.

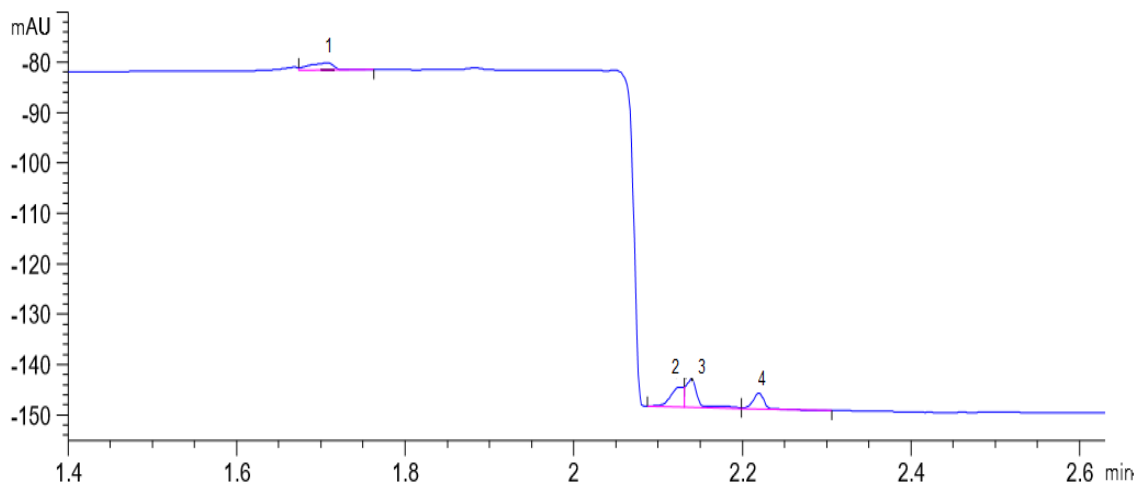


Figura 26. Eletroferograma da amostra 2 em solução salina com 0,014% de NaCl e 0,006% de KCl na presença de 5,00 mg L^{-1} de TEA nas mesmas condições analíticas da Figura 25.

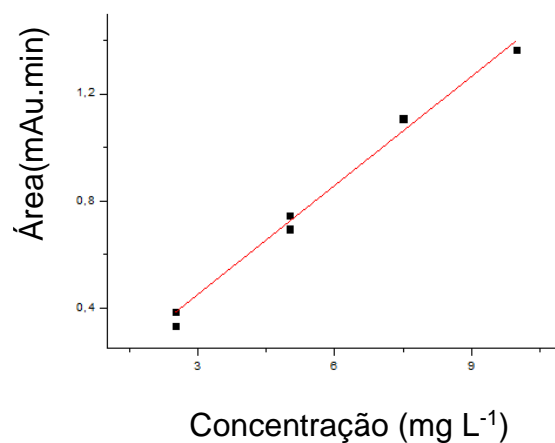


Figura 27. Gráfico da curva analítica $y = 0,135 x + 0,046$ para a determinação do MDEA utilizando o TEA como padrão interno.

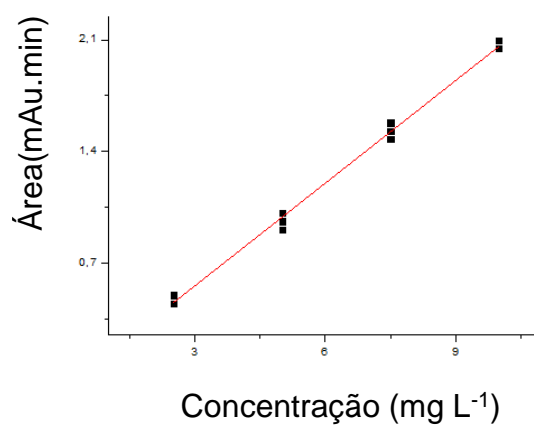


Figura 28. Gráfico da curva de calibração $y = 0,214 x - 0,084$ para a determinação do DEA utilizando o TEA como padrão interno.

6. CONCLUSÃO

O trabalho propõe um método para quantificar as aminas DEA e MDEA na presença das aminas MA, EA e MEA em solução salina contendo NaCl e KCl, que podem ser encontradas em plantas industriais presentes no processamento do gás natural e no refino do petróleo.

Dois métodos foram propostos para a determinação dos analitos utilizando a eletroforese capilar com detecção UV-Vis (método indireto). O primeiro método proposto consistiu na determinação das aminas sem a adição de padrão interno e o segundo método com a adição. Apenas o segundo método foi eficiente para a quantificação e determinação dos compostos MDEA e DEA mesmo na presença de outras aminas. Estes compostos apresentam grande aplicação na indústria.

O método proposto para determinação do MDEA utilizando o TEA como padrão interno apresentou LD igual a 0,66 mg L⁻¹, LQ igual a 2,01 mg L⁻¹, R igual a 0,996, sensibilidade igual a 0,135 CPS.L mg⁻¹ e RSD igual a 6,0 %. Já para a determinação do DEA apresentou LD igual a 0,44 mg L⁻¹, LQ igual a 1,35 mg L⁻¹, R igual a 0,998, sensibilidade igual a 0,214 CPS.L mg⁻¹ e RSD igual a 8,0 %.

Observa-se que todas as amostras apresentaram boas recuperações para o MDEA em ambos os métodos. Para o DEA todas as recuperações foram satisfatórias utilizando o segundo método, já para o primeiro método apenas a amostra 1 apresentou bons resultados (85 ± 3 %). Recuperações de 85 a 115% foram consideradas satisfatórias. Os RSDs (%) para todas as amostras foram ≤ 14%, indicando precisão e exatidão dos métodos.

O que se pode concluir a respeito desses resultados é que o método para determinar o MDEA e o DEA utilizando o TEA como padrão interno apresentou maior linearidade (coeficiente de correlação igual a 0,996 para o MDEA e 0,998 para o DEA) e apresentou uma maior porcentagem de resultados de recuperação satisfatórios para ambos os analitos. Os resultados obtidos neste trabalho indicam que apenas o método com adição de TEA pode fornecer fundamentos analíticos para a determinação dos analitos MDEA e DEA na presença de outras aminas de baixo peso molecular (EA, MA e MEA). Esse fato o torna mais vantajoso em relação a outros métodos que determinam o DEA ou o MDEA isoladamente. A eletroforese capilar é um método

eficiente na determinação dos analitos MDEA e DEA na presença de outras aminas de baixo peso molecular. As perspectivas para um próximo estudo é a determinação das outras aminas de baixo peso molecular Etilamina (EA), Monoetanolamina (MEA) e Metilamina (MA) e avaliar diferentes condições para melhorar a separação dos analitos Dietanolamina (DEA) e N-metildietanolamina (MDEA).

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABEDINI, R.; ABEDINI, A.; ZANGANEH, I. Investigation of mixed amine solution in gas sweetening plant, *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 2 36-40, 2010.

Apostila “Petróleo e Gás: Princípios de Exploração, Produção e Refino”. Autores: Marcelo Antunes Gauto e Daniela de Melo.

A.FEKETE, M. LAHANIATIS and M. J. LINTELMANN, *Methods Mol. Biol.*, 2008, 384, 65.

AKYUZ, M.; ATA, S. Simultaneous determination of aliphatic and aromatic amines in water and sediment samples by ion-pair extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1129, p. 88-94, 2006.

BALLARD, D. Cut energy, chemical and corrosion costs in amine units, *Energy Progress*, Vol 6, No 2, p 112-124, 1986.

BORD, N.; CRÉTIER, G.; ROCCA, J. L.; BAILLY, C.; SOUCHEZ, J.-P. Determination of dieththanolamine or N-methyldiethanolamine in high ammonium concentration matrices by capillary electrophoresis with indirect UV detection: application to the analysis of refinery process waters. *Analytical and bioanalytical chemistry*, v. 380, p. 325-332, 2004.

BONEVA S. Wide-bore capillary column for the direct analysis of ethanolamines and ethylene glycols. *Chromatographia* 31:171–172, 1991.

CAMILLERI P. Capillary Electrophoresis. Theory and Practice. Second Edition. CRC Press. 1995.

CAMPBELL, D. L.; CARSON, S.; VAN BRAMER, D. Improved Determination of Alkanolamines by Liquid Chromatography with Electrochemical Detection. J.Chromatogr. 546,381–385, 1991.

DAWODU O.F.; MEISEN A. Degradation of aqueous diethanolamine solutions by carbon disulfide Gas. Sep. Purif. 10 (1): 1-11, 1996.

DIONEX, S. Application update 138. Determination of ethanolamines in industrial waters by cation-exchange chromatography, 1998.

DOBBERPUHL, D. A.; Johnson, D. C. Pulsed electrochemical detection of alkanoamines separated by multimodal high-performance liquid-chromatography. Journal of Chromatography A. 694.391-398, 1995.

FERREIRA, F. N.; AFONSO, J. C.; PONTES, F. V. M.; CARNEIRO, M. C.; NETO, A. A.; TRISTÃO, M. L. B.; MONTEIRO, M. I. C. Determination of low-molecular-weight amines and ammonium in saline waters by ion chromatography after their extraction by steam distillation. Journal of Separation Science (Print), v. 39, p. 1454-1460, 2016.

FERREIRA, F. N. ; AFONSO, J. C. ; PONTES, F. V. M. ; CARNEIRO, M. C. ; NETO, A. A. ; JUNIOR R. E. ; MONTEIRO, M. I. C. Ultrasound-assisted purge-and-trap extraction for simultaneous determination of low-molecular weight amines and ammonium in high salinity waters by ion chromatography, 2017.

GARCIA, L. P.; SANTOS, A. R. Aplicação de inibidores de corrosão na indústria de Petróleo e Gás. Unisanta Science and Technology, v.2, n.1, p. 19-23, 2013.

GIEG L. M.; COY D. L.; FEDORAK P.M. Microbial mineralization of diisopropanolamine. Can J Microbiol. 45: 377–388, 1999.

GIEG L. M.; GREENE E. A.; COY D. L.; FEDORAK P.M. Diisopropanolamine Biodegradation Potential at Sour Gas Plants. Ground Water Monit Rem 18:158–173, 1998.

HEADLEY, J. V.; PERU K. M.; DICKSON L. C. Ion-exchange electrospray ionization liquid chromatography mass spectrometry and tandem mass spectrometry of alkanolamines in wetland vegetation exposed to sour-gas contaminated groundwater. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 13, 730-736, 1999.

HEIGER, D. N. High Performance Capillary Electrophoresis, Hewlett Packard Company, Publication Number 12-5091-6199E, 1997.

IRENE, T.G. Caracterização química e toxológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento e seu comportamento dispersivo no mar. Tese de doutorado, UFRN, 2007.

KADNAR, R. Determination of amines used in the oil and gas industry (upstream section) by ion chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 850, p. 289-295, 1999.

KAMINSKI, M.; JASTRZEBSKI, D.; PRZYJAZNY, A.; KARTANOWICZ, R. Determination of the amount of wash amines and ammonium ion in desulfurization products of process gases and results of related studies, *J. Chromatogr.*, 947, 217-225, 2002.

KATAOKA, H. Derivatization reactions for the determination of amines by gás chromatography and their applications in environmental analysis. *Journal of Chromatography A*, v. 733, p. 19-34, 1996.

KOHL, A.; NIELSEN, R. Gas Purification. 5th Edition, Gulf Publishing Company, Houston, 1997.

KROL, J.; ALDEN, P.G.; MORAWSKI, J. Ion chromatography of alkylamines and alkanolamines using conductivity detection. *Journal of Chromatography*, v. 626, p. 165-170, 1992.

KUZ'MINA, N.V.; KHIZBULLIN, F.F.; GADOMSKII, T.Y.; MAISTRENKO, V.N. Gas-chromatographic determination of aliphatic amines in natural surface water and wastewater. *Journal of Analytical Chemistry*, v. 63, n. 7, p. 664-667, 2008.

LACOURSE W. R.; JACKSON W.A.; JOHNSON D.C. Pulsed amperometric detection of alkanolamines following ion-pair chromatography. *Anal Chem* 61:2466–2471, 1989.

LANDERS J. P. *Handbook of Capillary Electrophoresis*. Second Edition. CRC Press, 1996.

LAWAL, A.; WANG, M.; STEPHERSON, P.; KOUMPOURAS, G.; YEUNG, H.; Dynamic modelling and analysis of post-combustion CO₂ chemical absorption process for coal-fired power plants. *Fuel* 89 2791–2801, 2010.

LI, R.; ZHANG, Y.; LEE, C. C.; LU, R.; HUANG, Y. Development and validation of a hydrophilic interaction liquid chromatographic method for determination of aromatic amines in environmental water. *Journal of Chromatography A*, v. 1217, p. 1799-1805, 2010.

PITSCH, J.; HAMPEL, S.; SCHIMIDT, W.; BRAUCH, H.J. Determination of aliphatic and alicyclic amines in water by gas and liquid chromatography after derivatization by chloroformates. *Journal of Analytical Chemistry*, v. 355, p. 164-173, 1996.

POLASEK, J.; and BUUIN, J.A.; Selecting Amines for Sweetening Units. Paper presented at the GPA Regional Meeting, Tulsa, OK, 1994.

QUEIROZ, S., JARDIM, I. *Eletroforese Capilar*, 2001.

RINKER E.B.; ASHOUR S.S.; SANDALL O.C. Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Blends of Diethanolamine and Methyldiethanolamine. *Ind Eng Chem Res*, 2000.

SACHER, F.; LENZ, S.; BRAUCH, H. Analysis of primary and secondary aliphatic amines in waste water and surface water by gas chromatography-mass spectrometry after derivation with 2,4-dinitrofluorobenzene or benzenesulfonyl choride. *Journal of Chromatograph.y A*, v. 764, p. 85-93, 19997.

SAHASRABUDDHEY, B.; JAIN, A.; VERMA, K.K. Determination of ammonia and aliphatic amines in environmental aqueous samples utilizing pre-column derivatization

to their phenylthioureas and high performance liquid chromatography. *Analyst*, v. 124, p. 1017-1021, 1999.

SASTRI, V.S.; ELBOUJDANI, M.; BROWN, J.R.; PERUMAREDDI, J.R. Surface Analysis of Inhibitor Films Formed in Hydrogen Sulfide Medium. *Corrosion Science*, 1996.

SERBIN, L.; BIRKHOLTZ D. A sensitive analytical procedure for the determination of primary and secondary alkanolamines in air. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 56:66-69, 1995.

SHEILAN, M.H., SPOONER, B.H., HOORN, E. Amine Treating and Sour Water Stripping. 3th Ed, 2007.

SILVA R.V., TESSAROLO N.S., PEREIRA V.B., XIMENES V.L., MENDES F.L., DE ALMEIDA M.B., AZEVEDO D.A. Quantification of real thermal, catalytic, and hydrodeoxygenated bio-oils via comprehensive two-dimensional gas chromatography with mass spectrometry, 2016.

SOUZA, I. M. Separação e quantificação de proteína e polissacarídeo livres na vacina meningocócica C conjugada brasileira utilizando eletroforese capilar, 2011.

SUN, X.-M.; SUN, Y.; WU, L.-W.; JIANG, C.-Z.; YU, X.; GAO, Y.; WANG, L.-Y.; SONG, D.-Q. Development of a vortex-assisted ionic liquid microextraction method for the determination of aromatic amines in environmental water samples. *Analytical Methods*, v. 4, p. 2074-2080, 2012.

TAVARES, MFM. Eletroforese capilar: conceitos básicos. *Química Nova*, 19: 176-181, 1996.

VAIDYA, P.D., KENING, E.Y., CO₂-Alkanolamine Reaction Kinetics: A Review of Recent Studies, *Chem. Eng. Technol.* 30 (2007), 1467–1474.

ZHOU, Q., ZHANG, X., XIAO, J. Ultrasound-assisted ionic liquid dispersive liquid-phase micro-extraction: A novel approach for the sensitive determination of aromatic amines in water samples. *Journal of Chromatography A*, v. 1216, p. 4361-4365, 2009.

BRUMLEY, W., KELLIHER, V. Determination of aliphatic amines in water using derivatization with fluorescein isothiocyanate and capillary electrophoresis/laser-induced fluorescence detection, J. Liq. Chromatogr., 20, 2193-2205, 1997.

WORSFOLD, P.J., BOLEI Y. Determination of alkanolamines by ion-pair chromatography with chemiluminescence detection. Anal. Chim. Acta 246, 447-450, 1991.